COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 JANVIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL, PUIS DE M. ALBERT PORTEVIN.

M. **Paul Montel**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1958.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er *janvier* 1959.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1958 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables du tome 244 (1er semestre de 1957) sont partiellement composées, celles des tomes 245, 246, 247 (2e semestre de 1957, 1er et 2e semestres de 1958) sont sur fiches.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955, *Auteurs*, est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 a paru et a été mis en distribution.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1959 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1958.

Section de Physique. — M. **Frédéric Joliot**, le 14 août, à Paris. — M. **Eugène Darmois**, le 4 novembre, à Paris.

Section de Géologie. — M. **Charles Mauguin**, le 25 avril, à Villejuif, Seine.

Section de Botanique. — M. **Louis Blaringhem**, le 1er janvier, à Paris.

Section de Zoologie. — M. **Maurice Caullery**, le 13 juillet, à Paris.

Membres non résidants. — M. **Pierre Lejay**, le 11 octobre, en mer, au retour d'une mission aux États-Unis.

Membres élus depuis le 1er janvier 1958.

Section de Botanique. — M. **Roger Gautheret**, le 3 novembre, en remplacement de M. **Louis Blaringhem**, décédé.

Section des applications de la science à l'industrie. — M. **André Léauté**, le 24 mars, en remplacement de M. **Robert Esnault-Pelterie**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Physique. — M. **Frédéric Joliot**, mort à Paris, le 14 août 1958. — M. **Eugène Darmois**, mort à Paris, le 4 novembre 1958.

Section de Géologie. — M. **Charles Mauguin**, mort à Villejuif, Seine, le 25 avril 1958.

Section de Zoologie. — M. **Maurice Caullery**, mort à Paris, le 13 juillet 1958.

Membres non résidants. — M. **Pierre Lejay**, mort en mer, au retour d'une mission aux États-Unis, le 11 octobre 1958.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1958 (1).

Pour la Section de Chimie. — M. **Cecil Henry Desch**, le 19 juin, à Amersham, Buckinghamshire (Angleterre).

Pour la Section de Botanique. — M. **Henri Perrier de la Bâthie**, le 2 octobre, à Chambéry.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Henri Hitier**, le 1er avril, à Paris.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Édouard Houdremont**, le 10 juin, à Essen (Allemagne).

---

(1) La mort de M. **Reginald Aldworth Daly**, Correspondant pour la Section de Géologie, survenue à Cambridge, Massachusetts, le 19 septembre 1957, n'ayant été signalée à l'Académie que le 21 avril 1958, n'a pas figuré sur l'état du 1er janvier 1958.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1958.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Otto Struve**, le 22 décembre, à Berkeley, Californie, en remplacement de M. **Henry Norris Russell**, décédé.

— M. **Victor Ambartsumian**, le 22 décembre, à Burakan, Arménie, en remplacement de M. **Carl Størmer**, décédé.

Pour la Section de Botanique. — M. **William Randolph Taylor**, le 9 juin, à Ann Arbor, Michigan, en remplacement de M. **Charles Killian**, décédé.

— M. **Paul Corsin**, le 9 juin, à Lille, en remplacement de M. **René de Litardière**, décédé.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Frits Zernike**, le 17 novembre, à Groningen, en remplacement de Lord **Cherwell of Oxford**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Physique. — Sir **John Townsend**, mort à Oxford (Angleterre), le 16 février 1957.

Pour la Section de Chimie. — M. **Cecil Henry Desch**, mort à Amersham, Buckinghamshire (Angleterre), le 19 juin 1958.

Pour la Section de Géologie. — M. **Gaston Delépine**, élu Membre non résidant, le 19 novembre 1956;

— M. **Reginald Aldworth Daly**, mort à Cambridge, Massachusetts, le 19 septembre 1957;

— M. **Léon Moret**, élu Membre non résidant, le 25 novembre 1957.

Pour la Section de Botanique. — M. **Henri Perrier de la Bâthie**, mort à Chambéry, le 2 octobre 1958.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Paul de Peyerimhoff de Fontenelle**, mort à Paris, le 2 janvier 1957.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Henri Hitier**, mort à Paris, le 1er avril 1958.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Jean Giaja**, mort à Belgrade, le 1er octobre 1957;

— M. **Louis Gallavardin**, mort à Lyon, le 2 décembre 1957.

Pour la Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Irving Langmuir**, mort à Falmouth (Massachusetts), le 16 août 1957.

— M. **Édouard Houdremont**, mort à Essen, Allemagne, le 10 juin 1958.

M. **Paul Montel**, Président sortant s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

L'agréable mandat que vous m'avez confié expire aujourd'hui. Pendant un an, votre Président a représenté, à une modeste échelle, l'image du monarque indolent.

S'agit-il en effet de décisions importantes ? MM. les Secrétaires perpétuels, Louis de Broglie et Robert Courrier, le conseillent et le guident. S'agit-il de nos *Comptes rendus* ? MM. les Secrétaires de séance, Gérard Petiau et Didier Bertrand en assurent la parfaite composition que la Maison Gauthier-Villars entoure de ses soins. S'agit-il enfin de correspondance et d'archives ? M. et M[me] Pierre Gauja, nos Archivistes, s'en acquittent avec une parfaite bonne grâce.

Reste, pour votre Président, la lourde tâche de maintenir, au cours de nos séances, un silence propice aux Communications scientifiques orales. Je crains de ne pas avoir complètement réussi mais j'espère que l'éminent métallurgiste qui va me succéder saura imposer une discipline de fer.

Je vais reprendre ma place au milieu de vous, place un peu vagabonde dont le flottement fait le charme de nos réunions. Le passage à la présidence nous apprend la solidarité confraternelle; il nous montre la noblesse de notre tâche et la dignité de notre fonction. Il nous fait voir aussi que nous formons une famille dévouée aux valeurs de l'esprit et aux progrès des sciences.

Je prie M. Albert Portevin de prendre la présidence avec sa souriante finesse et M. Émile-Georges Barrillon de lui apporter, comme Vice-Président, son concours éclairé.

En prenant la Présidence, M. **Albert Portevin** s'exprime en ces termes :

Mes Chers Confrères,

Il semblerait que le stage d'une année de vice-présidence, si sagement établi par notre règlement, dût, par acclimatation, dispenser de toute préoccupation et faire évanouir tout souci à l'égard de la tâche qui nous est confiée, de manière à être digne du très grand honneur que vous avez bien voulu me faire et pour lequel je vous exprime toute ma gratitude.

Mais, précisément, l'observation plus proche du Président Montel éveille

en moi des craintes, étant donné la perfection avec laquelle il a présidé nos séances, en y montrant des qualités précieuses d'autorité, de conduite des débats et d'attention, sans aucune défaillance, aux moindres particularités et circonstances. Devons-nous voir, dans cette dernière, si l'on en croit le grand mathématicien Hamilton, une conséquence de l'étude des mathématiques laquelle, dit-il, développe comme qualité l'aptitude à l'attention soutenue. Mais, ajoute-t-il, c'est le seul avantage auquel puisse justement prétendre cette étude dans la culture de l'esprit; ce qui, évidemment, est minimiser considérablement son rôle puisque, l'un des plus prodigieux génies, Léonard de Vinci, dit de son côté : « Aucune investigation humaine ne doit s'appeler vraie science si elle ne passe pas par les démonstrations mathématiques ».

Ce qui doit par contre me rassurer, c'est de me sentir entouré, je dirai même enveloppé, par l'expérience consommée et pleine de sollicitude de nos deux secrétaires perpétuels qu'on ne saurait trop remercier et qui demeurent l'âme de notre Compagnie et les directeurs minutieux toujours en éveil de nos séances; ils sont secondés par nos secrétaires archivistes, M. et Mme Gauja, dont nous profitons nous-mêmes de l'inaltérable complaisance, et par nos secrétaires de rédaction, MM. Gérard Petiau et Didier Bertrand qui assurent à nos *Comptes rendus* hebdomadaires leur tenue universellement appréciée. Nous les remercions tous.

J'aurai surtout l'appui précieux de notre Vice-Président, M. l'Ingénieur général Barrillon, qui aidera celui qui se félicite d'avoir déjà sous sa direction collaboré pendant la dernière guerre aux Recherches scientifiques et techniques de l'Armement, à conduire notre vaisseau académique de manière à lui faire franchir l'année 1959 sans la moindre éraflure à sa carène.

Pour, je ne dirai pas obéir, mais me conformer, à une invariable tradition, observée par mes derniers prédécesseurs, je devrais une allusion au silence relatif de nos séances; ce silence que, beaucoup en dehors de nous ne connaissent que par les campagnes de presse et ordonnances entreprises ou édictées contre le bruit, lequel doit être une condition essentielle à notre époque puisque un événement familial récent m'a appris l'existence de spécialistes ou de professionnels qui font métier de l'organisation de « fonds sonores » pour les réunions et cérémonies; en sorte que je finis par me demander, avec Pierre Daninos, si « ce fond de bruit » dans lequel tant de nos contemporains aiment à vivre n'est pas cette « ambiance » qu'on vante à tous propos et qu'on recherche, sans d'ailleurs la définir. Aussi, voyant les résultats des adjurations maintes fois proférées ici, je crois que pour nous la solution est celle envisagée par le Président Léon Binet de pouvoir diviser notre réunion. Pour cela, il faudrait obtenir, ce qui je le crains serait très difficile dans nos vénérables bâtiments, une distribution de la construc-

tion comme celle de la Royal Society de Londres, à Burlington House, où l'on puisse disposer de locaux contigus, permettant des exposés avec projections et cinéma, et même accompagnés, comme je l'ai vu, de présentations, voire d'expositions biologiques; ceci sans parler de pièces pour réunions intimes avec des savants étrangers. Ce sera un des vœux, et non le seul, que je formerai pour l'avenir de notre Compagnie.

Mes Chers Confrères,

L'importance de la Métallurgie dans l'histoire de notre Académie dépasse de beaucoup celle que ferait apparaître un examen sommaire de l'Index Biographique, si parfaitement et minutieusement établi par nos secrétaires perpétuels avec le concours averti et patient de M. et Mme Gauja.

En effet, à côté de ceux qualifiés explicitement de Métallurgistes parmi nos Membres et Correspondants, on en trouve chez les *Chimistes*, ce qui est tout naturel puisque, dès son règlement de 1785, l'illustre Lavoisier avait associé dans une même classe Chimie et Métallurgie; dans cette catégorie nous trouverons ainsi Berthollet, Bergman, Berzélius, Bouchu, Boussingault, Darcet, Desch, Guyton de Morveau, Henri Sainte-Claire-Deville, Wöhler et Wollaston.

Mais ce qui est moins attendu, nous rencontrerons, en tant que Maîtres de Forges ou s'étant intéressés à la Métallurgie comme auteurs de publications, d'autres savants : *physiciens*, comme Cailletet et Gibbs, *naturalistes* comme Buffon et le prodigieux et universel Réaumur, *mathématiciens* comme Courtivron, Deparcieux et Monge, auxquels on peut ajouter notre confrère Georges Darmois également fondeur.

Enfin, c'est avec une satisfaction mêlée d'un peu de surprise que j'ai rencontré [1] pour le joindre à cette liste, un nom qui, parmi nous, est auréolé d'une admiration de choix jointe à une haute estime, celui de Broglie. En effet, au temps du roi Louis XV, Charles de Broglie [1] fonde en Charente une aciérie qui produit 160 000 t par mois; il tente même d'y fabriquer des pièces d'artillerie et ce sera dans cette même aciérie que, plus tard, l'ingénieur Martin mettra au point les fameux fours qui portent son nom.

Au soir d'une vie dans laquelle la Recherche Scientifique appliquée à la Métallurgie a occupé la plus grande part, après avoir rappelé en quelques mots la place que la Métallurgie à occupée dans l'Académie, j'avais pensé tout naturellement vous parler de la Recherche Scientifique appliquée, d'autant plus que la pénurie de chercheurs dans ce domaine est un problème à l'ordre du jour qui a été signalé, exposé et discuté avec une abondance décourageante, tant par la parole que par les écrits, aussi bien

dans les publications scientifiques et techniques que dans la grande presse nationale européenne et même mondiale; aussi ai-je reculé devant l'importance du sujet qui déborde de beaucoup le cadre de cette allocution.

Mais, faisant état de doléances, de confidences — je dirai même de confessions —, qui n'ont pas manqué à un professeur ayant 50 ans de fonctions dans trois Écoles techniques et ayant eu, par suite, plus d'un millier d'élèves dans les diverses industries et dont nombre ont été retenus, tentés ou sollicités par la Recherche, — je voudrais insister sur l'utilité, pour ne pas dire la nécessité, d'apporter plus de justice pour les chercheurs scientifiques par rapport aux autres catégories de travailleurs intellectuels, qu'ils soient techniciens, administratifs, commerciaux ou financiers, et également plus d'équité et de sécurité dans leur ascension légitime, tant au point de vue des satisfactions matérielles que des satisfactions intellectuelles telles que la considération, la dignité et les témoignages publics ou privés. A cet égard je me bornerai à rappeler deux pensées, l'une de Vauvenargues : « Rien n'est plus facile aux hommes en place que de s'approprier le savoir d'autrui »; l'autre de Montaigne : « Nos opinions s'entent les unes sur les autres et nous échelonons ainsi de degré en degré, et il advient de là que le plus haut monté a souvent plus d'honneur que de mérite, car il n'est monté que d'un grain sur les épaules du pénultième »; pensées qui trouvent également application en cette enceinte où constamment nous avons à émettre des jugements, des classifitions, des avis concernant les nominations et élections à des titres et postes scientifiques.

Mais le facteur essentiel, et dont l'importance dépasse de beaucoup tous les autres dans la naissance et la poursuite de carrière de la Recherche Scientifique, c'est le goût, l'attrait, la vocation, l'enthousiasme, et je dirai même la passion pour la Recherche.

Ceci évoque immédiatement l'envolée de la péroraison du discours de notre confrère Roger Heim : « Il n'y a pas de Recherche sans vocation et la vocation pour la Recherche sort de l'être humain comme une incandescence dans la braise d'un foyer ».

Récemment encore [2] sous cette même Coupole, une autre voix éloquente, celle du Directeur de l'Académie française, S. E. André François-Poncet proclamait dans son discours sur les Prix de Vertu : « La Jeunesse cherche des modèles qui l'exaltent et qu'elle ait envie d'imiter, et c'est appauvrir dangereusement une Société que de ne rien offrir à ses meilleurs éléments qui soit de nature à contenter leur soif d'idéalisme ».

Aussi pour — je ne dirai pas « créer » les vocations scientifiques — mais les éveiller ou les révéler, il me paraît désirable, dans l'enseignement, d'introduire l'histoire des grandes découvertes scientifiques et des grands savants avec citation de pages choisies de leurs écrits (et il en est de

passionnantes et émouvantes), ceci au même titre et avec les mêmes effets que ce qui a lieu déjà à l'égard des événements et des acteurs des guerres et des révolutions.

C'est un nouveau vœu que j'exprime en terminant et que, je pense, vous voudrez bien approuver.

(1) *Voir* André Gillois, *Les Grandes Familles de France*, p. 216.
(2) Séance du 16 décembre 1958 à l'Académie française.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le calcul différentiel et intégral sur une variété analytique complexe.* Note (*) de M. **Jean Leray.**

Nous énonçons *les propriétés* des classes de cohomologie antérieurement notées $d^{p+\ldots+r}[\omega]/ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}|_{(S,S')}$. Nous notons $\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]/\partial s_1^p\ldots\partial s_m^r|_{(S,S')}$ certaines d'entre elles, qui ont *les propriétés formelles des dérivées partielles* des fonctions. Nous déterminons certaines autres par *la formule de Cauchy-Fantappiè*. Enfin nous les employons à l'étude des *intégrales*, *fonctions d'un paramètre*.

Nous conservons les notations et définitions d'une Note antérieure (2).

1. Les propriétés de $d^{p+\ldots+r}[\omega]/ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_j^{1+q}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}|_{(S,S')}$ résultent immédiatement de cette Note : ce symbole est défini quand $\omega(x, y)$ est une forme différentielle de x, régulière près de $y\in S$ et que

$$\varphi(x)=\frac{\omega(x,y)}{s_1(x,y)^{1+p}\ldots s_j(x,y)^{1+q}\ldots s_m(x,y)^{1+r}}$$

est une forme de x, définie au voisinage de S, *fermée*, *nulle sur* S′, indépendante de y; ce symbole représente une classe de cohomologie, à supports arbitraires, à coefficients numériques complexes, de S rel. S′; cette classe ne dépend que de φ, S, S′; son degré est $d^0(\omega)-m$; elle est multipliée par -1 quand on permute deux des symboles ds_j^{1+q}; si $p\leqq P$, …, $r\leqq R$,

$$\left.\frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\right|_{(S,S')}=\frac{p!\ldots r!}{P!\ldots R!}\left.\frac{d^{P+\ldots+R}[s_1^{P-p}\ldots s_m^{R-r}\omega]}{ds_1^{1+P}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+R}}\right|_{(S,S')};$$

$$\left.\frac{d^{p+\ldots+q+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_{m-1}^{1+q}\wedge ds_m^{1+r}}\right|_{(S,S')}=r!\,\text{Rés}\left.\frac{d^{p+\ldots+q}}{ds_1^{1+q}\wedge\ldots\wedge ds_{m-1}^{1+q}}\left(\frac{\omega}{s_m^{1+r}}\right)\right|_{(S_1\cap\ldots\cap S_{m-1}-S_m,\,S')}.$$

Si $\psi(x)$ est une forme fermée régulière sur X et si $h^\star(X)$ est sa classe de cohomologie, alors

$$\left.\frac{d^{p+\ldots+r}[\omega\wedge\psi]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\right|_{(S,S')}=\left.\frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p}\wedge\ldots\wedge ds_m^{1+r}}\right|_{(S,S')}.h^\star(X).$$

Soit $p^\star$, $i^\star$, $\partial^\star$ le triplet exact de la cohomologie relative [(2), n° 5];

$$\begin{array}{ccc} H^\star(S, S') & & \\ \downarrow i^\star & \nwarrow p^\star & \\ H^\star(S \cap S'', S') & \xrightarrow{\partial^\star} & H^\star(S, S'' \cup S') \end{array}$$

on a

$$p^\star \left. \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \right|_{(S, S'' \cup S')} = \left. \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \right|_{(S, S')};$$

$$i^\star \left. \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \right|_{(S, S')} = \left. \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \right|_{(S \cap S'', S')};$$

(1)
$$\partial^\star \left. \frac{d^{p+\ldots+r-m}[\varpi]}{ds_1'' \wedge \ldots \wedge ds_m''} \right|_{(S \cap S'', S')} = (-1)^m \frac{d^{p+\ldots+r}}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \left[\frac{s_1 \ldots s_m}{p \ldots r} \left(d\varpi - p \frac{ds_1}{s_1} \wedge \varpi - \ldots - r \frac{ds_m}{s_m} \wedge \varpi \right) \right]_{(S, S'' \cup S')}$$

si $\varpi(x, y)$ est une forme de x, régulière près de $y \in S$ et si $\varpi(x, y)/s_1(x, y)^p \ldots s_m(x, y)^r$ est une forme indépendante de y, *fermée sur* S'', *nulle sur* S'. Enfin, si f est une application d'une autre variété analytique complexe $X^\star$ dans X et si $f^\star$ est l'application réciproque, qui transforme variétés, formes et classes de cohomologie de X en variétés, formes et classes de $X^\star$, on a

$$f^\star \left[\left. \frac{d^{p+\ldots+r}[\omega]}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \right|_{(S, S')} \right] = \left. \frac{d^{p+\ldots+r}[f^\star \omega]}{d(f^\star s_1)^{1+p} \wedge \ldots \wedge d(f^\star s_m)^{1+r}} \right|_{(f^\star S, f^\star S')}$$

si les $f^\star S_i$, $f^\star S'_j$ sont régulières, en position générale.

2. Cas où les S_i ont des équations globales. — Limitons-nous aux définitions et aux formules les plus simples, dont l'intérêt est de relier les définitions précédentes au calcul différentiel classique.

Cas $m = 1$. — Soit $\varpi(x)$ une forme régulière sur X, telle que $ds(x) \wedge d\varpi(x) = 0$; définissons

$$\left. \frac{d^p \varpi}{ds^p} \right|_{(S, S')} = \left. \frac{d^p[ds \wedge \varpi]}{ds^{1+p}} \right|_{(S, S')} = \left. \frac{d^{p-1}[d\varpi]}{ds^p} \right|_{(S, S')}$$

l'égalité des deux derniers termes résultant de la relation

$$p!\, s^{-1-p}\, ds \wedge \varpi \sim (p-1)!\, s^{-p}\, d\varpi.$$

Cas $m > 1$. — Soit $\varpi(x)$ une forme régulière sur X, telle que

(2)
$$ds_1(x) \wedge \ldots \wedge ds_m(x) \wedge d\varpi(x) = 0;$$

définissons de même, quels que soient $p, \ldots, r \geq 0$, la classe de cohomologie, de degré $d^0(\varpi)$:

$$\left. \frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial s_1^p \ldots \partial s_m^r} \right|_{(S, S')} = \left. \frac{d^{p+\ldots+r}[ds_1 \wedge \ldots \wedge ds_m \wedge \varpi]}{ds_1^{1+p} \wedge \ldots \wedge ds_m^{1+r}} \right|_{(S, S')};$$

cette classe ne change pas quand on permute $\partial s_1^p, \ldots \partial s_m^r$.

Les propriétés de ces classes de cohomologie résultent aisément de la construction de Gelfand et Šilov. Si $\varpi(x)$ et $\pi(x)$ vérifient (2), on a *la formule de Leibnitz* :

$$\left.\frac{\partial^{P+\ldots+R}[\varpi\wedge\pi]}{\partial s_1^P\ldots\partial s_m^R}\right|_{(S,S')} = \sum_{\substack{0\leq p\leq P\\ \ldots\\ 0\leq r\leq R}} \frac{P!}{p!(P-p)!}\cdots\frac{R!}{r!(R-r)!}\left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial s_1^p\ldots\partial s_m^r}\right|_{(S,S')}\left.\frac{\partial^{P-p+\ldots+R-r}[\pi]}{\partial s_1^{P-p}\ldots\partial s_m^{R-r}}\right|_{(S,S')}.$$

On a la formule du changement de variables : soient

$$t_1(s_1,\ \ldots,\ s_m),\quad \ldots,\quad t_m(s_1,\ \ldots,\ s_m)$$

m fonctions analytiques, telles que

$$\frac{D(t)}{D(s)}\neq 0 \qquad \text{pour}\quad s_1=\ldots s_m=0;$$

$$\left.\frac{\partial^{P+\ldots+R}[\varpi]}{\partial s_1^P\ldots\partial s_m^R}\right|_{(S,S')} = \sum_{\substack{0<p+\ldots+r\leq\\ P+\ldots+R}} C_{P,\ldots,R}^{p,\ldots,r}\left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial t_1^p\ldots\partial t_m^r}\right|_{(S,S')},$$

les nombres complexes $C_{P,\ldots,R}^{p,\ldots,r}$ ne dépendant que de l'allure des fonctions $t_i(s_1,\ \ldots,\ s_m)$ pour $s_j=0$: ce sont les coefficients de la formule analogue du calcul différentiel classique. En effet :

Cas où $\varpi(x)$ est de degré nul et S' *vide.* — L'hypothèse (2) signifie que $\varpi(x)=F[s_1(x),\ \ldots,\ s_m(x)]$; on voit aisément que

$$\left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}[\varpi]}{\partial s_1^p\ldots\partial s_m^r}\right|_{(S)} \text{ est le produit du nombre } \left.\frac{\partial^{p+\ldots+r}F[s_1,\ \ldots,\ s_m]}{\partial s_1^p\ldots\partial s_m^r}\right|_{s_1=\ldots s_m=0}$$

par la classe de cohomologie unité de S.

3. La formule de Cauchy-Fantappiè ([3]) permet de calculer quelques résidus. Notons : X un domaine convexe d'un espace affin complexe de dimension l; Ξ l'espace vectoriel de ses fonctions linéaires, numériques complexes; $\Xi^\star$ l'espace de ses variétés planes de codimension 1 : $\Xi^\star$ est un espace projectif complexe de dimension l, image de Ξ. La valeur de $\xi\in\Xi$ en $x\in X$ est notée $\xi.x=\xi_0+\xi_1x_1+\ldots+\xi_lx_l$, $(x_1,\ \ldots,\ x_l)$ étant les coordonnés de x, $(\xi_0,\ldots,\ \xi_l)$ celles de ξ. Sur $\Xi^\star$, près de $\xi^\star$, image de $\xi=(\xi_0,\ \ldots,\ \xi_l)$, si $\xi_i\neq 0$, on utilise les coordonnées locales $(\xi_0/\xi_i,\ \ldots,\ \xi_l/\xi_i)$. Notons

$$\omega(x)=dx_1\wedge\ldots\wedge dx_l,$$

$$\omega^\star(\xi)=\sum_{k=0}^{l}(-1)^k\xi_k\,d\xi_0\wedge\ldots\wedge d\xi_{k-1}\wedge d\xi_{k-1}\wedge\ldots\wedge d\xi_l;$$

puisque $\xi_0^{l+1}\,d(\xi_1/\xi_0)\wedge\ldots\wedge d(\xi_l/\xi_0)=\omega^\star(\xi)$, $g(\xi)\omega^\star(\xi)$ est une forme différentielle de $\Xi^\star$ si g est homogène de degré $-l-1$. Donnons-nous un

point $y \in X$; considérons la variété plane P et la quadrique Q de $\Xi^\star \times X$ que décrit le point $(\xi^\star, x)$ de $(\Xi^\star \times X)$ quand

$$P: \quad \xi.y = 0; \qquad Q: \quad \xi.x = 0.$$

Quand $\xi^\star$ décrit la variété plane $y^\star$ de $\Xi^\star$ d'équation

$$y^\star: \quad \xi.y = 0,$$

munie de son orientation naturelle, alors $(\xi^\star, y)$ décrit un cycle compact de $P \cap Q$; nous noterons sa classe d'homologie $(-1)^{l(l-1)/2} h(P \cap Q)$; c'est une base du sous-groupe de $H_c(P \cap Q)$ de dimension $2l-2$. Soit enfin $f(x)$ une fonction holomorphe sur X; la formule de Cauchy-Fantappiè et la formule du résidu donnent

$$(3) \qquad f(y) = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{h(P\cap Q)} \frac{d^{l-1}[f(x)\omega^\star(\xi) \wedge \omega(x)]}{d(\xi.x) \wedge [d(\xi.y)]^l};$$

la classe de cohomologie figurant sous le signe $\int$ est donc $(2\pi i)^{l-1} f(y)$ fois la classe de base.

Soient p et ∂ les deux homomorphismes, appartenant à deux triplets différents d'homologie relative

$$p: \quad H_c(P \cap Q) \to H_c(P \cap Q, S); \qquad \partial: \quad H_c(P, Q \cup S) \to H_c(P \cap Q, S);$$

de (1) et (3) résulte que, s'il existe $h(P, Q \cup S) \in H_c(P, Q \cup S)$ tel que

$$\partial h(P, Q \cap S) = p h(P \cap Q);$$

alors

$$(4) \qquad f(y) = \frac{1}{(2\pi i)^{l-1}} \int_{h(P, Q\cup S)} \frac{d^l[f(x)\omega^\star(\xi) \wedge \omega(x)]}{[d(\xi.z)]^{1+l}}.$$

4. Dérivation d'une intégrale, fonction d'un paramètre. — Reprenons les notations de ([2]), en supposant que $m = 1$ et que $S = S_1$ dépende d'un paramètre $t \in T$, dont S' et ω ne dépendent pas. Limitons-nous ici au cas où S appartient à une série *linéaire* de sous-variétés : son équation locale $s(x, y, t) = 0$ est linéaire en t; nous supposerons $s(x, y, t)/s(x, y, t')$ indépendant de y.

Soit $\omega(x, y)$ une forme régulière de $x \in X$, nulle sur S', telle que $\omega(x, y) s(x, y, t)^{-q}$ soit une forme *fermée* de $x \in X - S$, indépendante de y; $s^{-1} ds \wedge \omega$ est donc, pour $dy = dt = 0$, indépendante de t, si $q \neq 0$; nous supposons cela encore vrai pour $q = 0$.

Soient $h(X, S \cup S')$ et $h(S, S')$ des classes d'homologie à supports compacts, de $(X, S \cup S')$ et (S, S') variant continûment avec t;

$$\dim(X, S \cup S') = d^0(\omega); \qquad \partial: \quad H_c(X, S \cup S') \to H_c(S, S'); \qquad \dim h(S, S') = d^0(\omega) - 1.$$

Soit P un polynome homogène de degré p. On a *les formules de dérivation*,

$$(5)\qquad \mathrm{P}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\int_{h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\frac{[-s(x,y,t)]^{-q}}{(-q)!}\,\omega(x,y)$$

$$=\int_{h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\mathrm{P}(-s_t)\,\frac{[-s]^{-p-q}}{(-p-q)!}\,\omega \qquad \text{si}\quad p\leqq -q;$$

$$=\int_{\partial h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\frac{d^{p+q-1}[\mathrm{P}(-s_t)\,\omega]}{ds^{p+q}} \qquad \text{si}\quad 0<-q<p;$$

$$(6)\qquad \mathrm{P}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\int_{h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')}\frac{d^{q-1}[\omega]}{ds^{q}}=\int_{h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')}\frac{d^{p+q-1}[\mathrm{P}(-s_t)\,\omega]}{ds^{p+q}} \qquad \text{si}\quad 0<q.$$

5. Ramification d'une intégrale, fonction d'un paramètre. — Les points t tels que S ait un point singulier constituent l'enveloppe des sous-variétés planes de T d'équation $s(x, y, t)=0$. Soit K l'ensemble de ceux des points de cette enveloppe tels que S soit en position générale par rapport à S′ et ait un seul point singulier, y, où

$$s_x(x,y,t)=0,\qquad s_t(x,y,t)\neq 0,\qquad \mathrm{Hessien}_x[s(x,y,t)]\neq 0 \qquad \text{pour}\quad x=y.$$

K est une sous-variété analytique de T, de codimension 1, d'équation

$$\mathrm{K}:\quad k(t)=0\qquad [k_t\neq 0;\ k_t \text{ est parallèle à } s_t(y,y,t)].$$

Nous nous proposons d'étudier *près de* K l'intégrale

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathrm{J}(t)=\displaystyle\int_{h(\mathrm{X},\,\mathrm{S}\cup\mathrm{S}')}\frac{[-s(x,y,t)]^{-q}}{(-q)!}\,\omega(x,y) & \text{si}\quad q\leqq 0;\\ \mathrm{J}(t)=\displaystyle\int_{h(\mathrm{S},\,\mathrm{S}')}\frac{d^{q-1}[\omega]}{ds^{q}} & \text{si}\quad q>0.\end{cases}$$

Théorème. — $\mathrm{J}(t)$ *est* holomorphe *sur* K *si* $d^0(\omega)\neq l$.

Supposons $d^0(\omega)=l$. Les sous-groupes de $\mathrm{H}_c(\mathrm{X},\ \mathrm{S}\cup\mathrm{S}')$ et $\mathrm{H}_c(\mathrm{S},\ \mathrm{S}')$ qui s'annulent pour $t\in\mathrm{K}$ sont constitués par les multiples entiers des deux classes

$$e(\mathrm{X},\ \mathrm{S}\cup\mathrm{S}')\quad \text{et}\quad e(\mathrm{S},\ \mathrm{S}')=\partial e(\mathrm{X},\ \mathrm{S}\cup\mathrm{S}')$$

images de deux classes d'homologie qu'E. Picard a nommées évanouissantes :

$$e(\mathrm{V},\ \mathrm{S})\quad \text{et}\quad e(\mathrm{V}\cap\mathrm{S})=\partial e(\mathrm{V},\ \mathrm{S}),$$

où V désigne un voisinage ouvert du point singulier qu'a S pour $t\in\mathrm{K}$; ces classes ont les dimensions respectives l et $l-1$; quand t décrit un lacet autour de K, $h(\mathrm{X},\ \mathrm{S}\cup\mathrm{S}')$ et $h(\mathrm{S},\ \mathrm{S}')$ deviennent $h(\ldots)+ne(\ldots)$, l'entier n étant l'indice de Kronecker de

$$h(\mathrm{S},\ \mathrm{S}')\quad \text{et}\quad e(\mathrm{V}\cap\mathrm{S})\qquad \text{(S. Lefschetz)}$$

Définissons, quand $\mathrm{P}(k_t)\neq 0;\ p=d^0(\mathrm{P})$,

$$j_{\mathrm{P}}(t)=\int_{e(\mathrm{V},\,\mathrm{S})}\frac{[-s]^{p-q}}{(p-q)!}\,\frac{\omega}{\mathrm{P}(-s_t)}\qquad (q\leqq p);$$

$$j_{\mathrm{P}}(t)=\int_{e(\mathrm{V},\,\mathrm{S})}\frac{d^{q-p-1}}{ds^{q-p}}\,\frac{\omega}{\mathrm{P}(-s_t)}\qquad (p<q);$$

vu (5) et (6)

$$(8) \qquad P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) j_{PQ}(t) = j_Q(t).$$

Théorème. — *Si l est* impair

$$j_P(t)\, k(t)^{q-p-\frac{l}{2}} \quad \text{et} \quad J(t) - \frac{n}{2} j_1(t) \quad \textit{sont holomorphes sur } K.$$

Si l est pair, $j_P(t)$ *est* holomorphe *sur* K *et s'y annule* $p - q + (l/2)$ *fois;*

$$\textit{pour } q - \frac{l}{2} \leq p, \quad J(t) - \frac{n}{2\pi i} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[j_P(t) \log k(t)] \quad \textit{est holomorphe sur } K.$$

La preuve utilise les propriétés et la définition très simple de e dues à I. Fáry ([3]).

6. La distribution que définit une intégrale, fonction d'un paramètre. — Appliquons le théorème précédent aux hypothèses que voici :

T et K sont des variétés analytiques *réelles; h* varie *continûment* en fonction de t, *même aux points de* K.

Si l est *impair*, il existe un entier $n(t)$, constant de chaque côté de K, tel que

$$(9) \qquad J(t) - \frac{1}{2} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[n(t) j_P(t)] \qquad \left(q - \frac{l+1}{2} \leq p\right)$$

soit holomorphe sur K; *la distribution* $P(\partial/\partial t)[n(t) j_P(t)]$ est indépendante du choix de P et est parfaitement déterminée par la donnée de h [vu (8) et l'inégalité imposée à p].

Si l est *pair*, il existe un entier constant n et un entier $N(t)$, constant de chaque côté de K, tels que

$$(10) \qquad J(t) - \frac{n}{2\pi i} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[j_P(t) \log k(t)] - P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[N(t) j_P(t)] \qquad \left(q - \frac{l}{2} \leq p\right)$$

soit holomorphe sur K; *la distribution*

$$\frac{n}{2\pi i} P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[j_P(t) \log k(t)] + P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)[N(t) j_P(t)]$$

est indépendante du choix de P et déterminée par la donnée de h, à l'addition près d'une fonction holomorphe sur K. D'où :

Théorème. — *Il existe, près de* K, *une* distribution *unique* $J(t)$, *égale hors de* K *à la fonction* $J(t)$ *et telle que la distribution* (9) (*l impair*) *ou* (10) (*l pair*) *soit une fonction holomorphe sur* K. [*La distribution* $J(t)$ *est la fonction* $J(t)$ *si* $2q \leq l + 1$]. *Convenons que l'intégrale* (7) *désigne cette distribution :* les formules de dérivation (5) *et* (6) *restent valables.*

Ces résultats permettent de poursuivre l'étude du problème de Cauchy ([4]).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) I. Fáry, *Ann. Math.*, 65, 1957, p. 35-37 et 47-53.

(2) J. Leray, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2253.

(3) J. Leray, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 20, 1956, p. 589-590.

(4) J. Leray, *Bull. Soc. Math.*, 85, 1957, p. 389-429; 86, 1958, p. 75-96; *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 953.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur les équations différentielles périodiques.* Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Continuation de l'étude de l'équation périodique $dX/dz = F(X, z)$, $X = (x, y)$. Le tore méridien $C^2(0)$ du tore S^3 de l'espace U^4 à quatre dimensions étant représenté par le carré G_0 dans le plan $z = 0$ de U^3, et un domaine G_1 du plan $z = 1$ vérifiant le principe (p), on construit un réseau de trajectoires changeant G_0 en G_1.

Dans ma dernière Note (1), j'ai défini des domaines $G_{1,i}$ satisfaisant dans le plan $z = 1$ au principe (p). Nous devons montrer que les points N_1 de $G_{1,i}$ sont les extrémités d'arcs $t^1(N_0)$ intégrant un système différentiel $dX/dz = F(X, z)$. Nous étudierons la possibilité d'imposer à la liaison (N_0, N_1) diverses conditions remarquables.

1. Nous nous aidons des considérations suivantes :

Dans deux plans $z = c$, $z = d (c < d)$ soient $\Gamma(z = c)$ et $\Delta(z = d)$ deux ensembles décrits respectivement par les points $I(i, i', c)$, $J(j, j', d)$ se correspondant chacun à chacun, avec conservation des congruences par $(r, m, 0)$, enfin reliés par des arcs $\tau(I, J)$, disjoints et congruents en même temps que leurs extrémités. Nous dirons que ces arcs, décrits par le point $N(x, y, z)$, forment un *réseau normal*, si :

1° sur τ, z croît de c à d;

2° il y a variation continue de l'arc $\tau(I, J)$ avec I dans Γ (et J dans Δ), et de sa tangente avec x, y, z dans la bande $c \leqq z \leqq d$;

3° τ est, en ses extrémités I, J, orthogonal aux plans $z = c$, $z = d$.

Si $c = 0$, $\Gamma \equiv G_0$ parcouru par N_0, et $d = 1$, $\Delta \equiv G_1$ décrit par N_1, les $\tau(N_0, N_1)$ forment un volume où $F_1 = dx/dz$, $F_2 = dy/dz$, donc $dX/dz = F(X, z)$, sont définis en chaque point. Ces fonctions sont périodiques par $(0, 1, 0)$ et $(1, 0, 0)$ sur la frontière de ce volume, nulles pour $z = 0$, $z = 1$, donc prolongeables dans tout l'espace U^3 par les translations (r, m, q). Le réseau normal $\tau(N_0, N_1)$ définit donc une équation $dX/dz = F$ périodique.

Si $c < d < g$, et si dans le plan $z = g$ un ensemble $\Delta(g)$, décrit par un point H, est en correspondance ponctuelle biuniforme avec Δ (et avec Γ), la réunion des deux réseaux normaux $\tau(I, J)$, $\tau(J, H)$ est un réseau normal d'arcs $\tau(I, H)$.

La substitution de $(z - c')/(d' - c')$ à $(z - c)/(d - c)$ change le réseau normal joignant Γ à Δ en un réseau normal joignant les projections Γ', Δ' de Γ, Δ sur les plans $z = c'$, $z = d'$.

Il sera commode de ramener toute construction de réseaux normaux aux

plans extrêmes $z=0$, $z=1$. Un réseau sera souvent composé par un échelonnement de plusieurs réseaux se raccordant, chacun étant construit indépendamment avec les plans extrêmes $z=0$, $z=1$.

La solution se décompose en deux parties. D'abord, θ étant un nombre variant de 0 à 1, on définit dans un plan $z=g(\theta)$ variable ou non, un point $N(I, J, \theta)$ $[N(I, J, 0) \equiv I,\ N(I, J, 1) \equiv J]$ décrivant un ensemble

$$\Delta(\theta) \qquad [\Delta(0)=\Gamma,\ \Delta(1)=\Delta],$$

transformé topologique de Γ, et vérifiant toutes les conditions nécessaires de continuité simple ou différentielle par rapport à I (et J) et à θ.

Soit maintenant $X(\theta)$ le couple des coordonnées $x(\theta)$, $y(\theta)$ de $N(I, J, \theta)$. Le point $N[X(\theta), z]$, où θ est remplacé par $\sin^2(\pi z)/2$, décrit l'arc $\tau(I, J)$ d'un réseau normal reliant Γ à Δ, placés dans les plans extrêmes $z=0$ et $z=1$.

Mettons en œuvre ces idées.

2. Le point $N_1(x_1, y_1, 1)$ du plan $P(z=1)$ est rapporté aux axes $A_1 u_0$, $A_1 v_0$, $(u_0 = x_1 - \xi_1,\ v_0 = y_1 - \eta_1)$, $A_1(\xi_1, \eta_1, 1)$ étant l'extrémité de l'arc $t^1(A_0)$. Les coordonnées curvilignes u_i, v_i relatives au domaine $G_{1,i}$ que nous voulons relier à G_0 se calculent à partir de u_0, v_0 par la suite des formules de transformation $[1 \leq k \leq i;\ f_k(t+1) = f_k(t),\ f_k(0) = 0]$:

Si k est impair : $u_k = u_{k-1}$, $v_k = v_{k-1} - f_k(u_{k-1})$;

Si k est pair : $u_k = u_{k-1} - f_k(v_{k-1})$, $v_k = v_{k-1}$.

Mais inversement les formules se résolvent en

$$k \text{ impair} : \quad u_{k-1} = u_k, \qquad v_{k-1} = v_k + f_k(u_k);$$
$$k \text{ pair} \quad : \quad u_{k-1} = u_k + f_k(v_k), \qquad v_{k-1} = v_k.$$

Dès lors, les coordonnées curvilignes u_i v_i d'un point N_1 étant données [et particulièrement pour les points du domaine $G_{1,i}$: $0 \leq (u_i \text{ et } v_i) \leq 1$] on obtient par la décroissance de k, de i à 1, les coordonnées cartésiennes $a_i = u_0(u_i, v_i)$ et $b_i = v_0(u_i, v_i)$ de N_1 par rapport aux axes $A_1 u_0$, $A_1 v_0$.

Si nous multiplions tous les f_k par un même nombre θ, nous obtenons (dans le plan $z=1$) un domaine $G_{1,i}(\theta)$ du type de $G_{1,i} \equiv G_{1,i}(1)$; u_i et v_1 deviennent $u_i(\theta)$, $v_i(\theta)$, avec les coordonnées cartésiennes $a_i(\theta)$, $b_i(\theta)$. Faisons tendre θ vers 0. Si u_0, v_0 sont invariables, $u_i(\theta)$, $v_i(\theta)$ tendent vers u_0, v_0. Si u_i, v_i sont laissés fixes, $a_i(\theta)$, $b_i(\theta)$ tendent vers u_i, v_i, et il en est de même de $\theta\xi_1 + a_i(\theta)$ et $\theta\eta_1 = b_i(\theta)$.

Supposons les $f_k(t)$ douées de dérivées continues. L'ensemble $\Delta = G_{1,i}$ est, par une transformation topologique vérifiant les conditions de continuité exigées, changé en $\Gamma[(0 \leq (x \text{ et } y) \leq 1,\ z=1]$. En remplaçant θ par $\sin^2(\pi z)/2$, nous obtenons un réseau normal d'arcs $\tau(N_0, N_1)$, joignant le point $N_0(u_i, v_i, 0)$ de G_0 au point $N_1(\xi_i + a_i,\ \eta_1 + b_i,\ 1)$ de $G_{1,i}$.

3. Dans le plan $z=1$, soit un domaine G_1 vérifiant le principe (p). Supposons les points $N_1(x_1, y_1, 1)$ de G_1 liés aux points $N_0(x_0, y_0, 0)$ de G_0 par les

arcs $t^1(N_0)$ des trajectoires $t(N_0)$ intégrant un couple d'équations connues $dX/dz = F(X, z)$. On peut déduire de ces données de nouvelles liaisons (N_0, N_1) satisfaisant à des conditions posées *a priori*.

D'abord on convertira (s'il ne l'est déjà) le système $t^1(N_0)$ en un réseau normal $\tau(N_0, N_1)$ intégrant $dX/dz = F[X, \sin^2(\pi z)/2] \sin \pi z$. Puis on remontera la base de ce réseau de G_0 au carré $\Delta(d)$ formé des points (u, v, d) où u et v ont les valeurs x_0, y_0 des coordonnées de N_0 initialement lié à N_1. On a le réseau $\tau(\nu, N_1)$ et l'équation correspondante pour $d \leq z \leq 1$. Avec un réseau normal approprié $\tau(N_0, \nu)$ (les coordonnées variables de N_0 reprennent leurs noms x_0, y_0), on établit par le réseau normal $\tau(N_0, N_1) = \tau(N_0, \nu) + \tau(\nu, N_1)$ la liaison (N_0, N_1) satisfaisant aux conditions posées, et en même temps l'équation vérifiée dans la zone $0 \leq z \leq d$.

Soit donnée, entre les points $\nu_0(x_0, y_0, 0)$ de $\Gamma = \Delta(0)$ et $\nu_1(x_1, y_1, 1)$ de $\Delta = \Delta(1)$, une correspondance ne changeant pas les abscisses $(x_0 = x_1)$, tandis que y_0 et y_1 croissent ensemble pour chaque valeur invariable de x_0. Les segments rectilignes $\nu_0\nu_1[x_0, (1-\theta)y_0 + \theta y_1, z]$ pour $\theta = z$, sont disjoints. On en tire le réseau normal $\tau(\nu_0, \nu_1)$. Rappelons $\Delta(d) = G_0(d)[0 \leq (x \text{ et } y) \leq 1, z = d]$.

Supposons que, pour $0 \leq x \leq 1$, à certaines lignes données dans Γ, $y = y_{0,k}(x)$ $(0 \leq k \leq m)$, avec $y_{0,0}(x) = 0$, $y_{0,m}(x) = 1$, $y_{0,k}(x)$ croissant avec k, et en outre $y_{0,k}(0) = y_{0,k}(1)$ $y'_{0,k}(0) = y'_{0,k}(1)$, il corresponde dans Δ des lignes $y = y_{1,k}(x)$, vérifiant les mêmes conditions que les $y_{0,k}(x)$. Nous supposons toutes ces fonctions douées de dérivées premières continues. Le problème de préciser et compléter la correspondance ν_0, ν_1 est évidemment très indéterminé. Décidons : $x_1 = x_0$, quel que soit x_0, et, afin d'assurer la continuité de la dérivée de y_1 en y_0, sur le segment $y_{0,k-1}(x) \leq y_0(x) \leq y_{0,k}(x)$ $(1 \leq k \leq m)$, faisons $y_1(x)$ linéaire en $\sin^2[\pi(y_0 - y_{0,k-1})/2(y_{0,k} - y_{0,k-1})]$. Dès lors le problème posé vient d'être résolu.

Soit donnée la correspondance entre k points $\nu_0^k(x_0^k, y_0^k, 0)$ intérieurs à Γ et k points $\nu_1^k(x_1^k, y_1^k, 1)$ intérieurs à $\Delta(1 \leq k \leq m-1)$. Nous supposons les y_0^k croissants avec k, les x_0^k inégaux, de même qu'entre eux respectivement les x_1^k et les y_1^k.

Pour $0 \leq x \leq 1$, traçons dans Γ les segments $y \equiv y_{0,k}(x) \equiv y_0^k$, avec $y_{0,0}(x) = 0$, $y_{0,m}(x) \equiv 1$. Nous posons $y_{1,0}(x) \equiv 0$, $y_{1,m}(x) \equiv 1$. Dans Δ nous pouvons évidemment tracer une ligne $y(x) = y_{1,1}(x)$ $[y_{1,1}(0) = y_{1,1}(1)$; $y'_{1,1}(0) = y'_{1,1}(1)]$ passant par ν_1^1, laissant au-delà d'elle (vers les $y > 0$) tous les ν_1^k pour $k > 2$ et limitant avec $y_{1,0} = 0$ une aire égale à $y_{0,1}$ (pour préparer éventuellement entre Γ et Δ une correspondance conservant les aires).

Ensuite, de proche en proche, nous traçons dans Δ la ligne $y = y_{1,k}(x)$ $[y_{1,k}(0) = y_{1,k}(1)$; $y'_{1,k}(0) = y'_{1,k}(1)]$ passant par ν_1^k et laissant entre cette ligne et la précédente une aire égale à $y_{0,k} - y_{0,k-1}$. Par la solution du dernier problème traité, nous obtenons un réseau normal appliquant Δ sur Γ, chacun des arcs étant dans un plan $x = x_0$, et les $\nu_1^k(x_1^k, y_1^k, 1)$ étant venus en des points $(x_1^k, y_0^k, 0)$, En remontant la base du réseau de Γ à $\Delta(d)(d < 1)$, en

échangeant le rôle des x et des y, on forme un réseau où les arcs restent dans des plans $y=y_0$. Après cette seconde étape les ν_1^k de Δ sont venus sur les ν_0^k de Γ.

4. Supposons le domaine G_1 du plan $z=1$ lié par un réseau normal connu $\tau(\nu, N_1)$ aux points $\nu(u, v, d)$ du carré $\Delta(d)$ $(0<d<1)$. Considérons la division du plan $z=1$ par les carrés congruents à G_0. [Le nombre de ces carrés pour lesquels $G_{1,i}$ empiète est sensiblement le même que pour les carrés congruents à $G_{1,0}$, soit $(q_1+q_3+\ldots)(q_2+q_4+\ldots)$ les indices ne dépassent pas i et le dernier terme est égal au nombre des entiers utilisés]. Soit $\gamma_1(r, m)$ la partie commune à G_1 et à l'un de ces carrés, congru à G_0 par $(r, m, 1)$; $\gamma_1(r, m)$ est congru à $\gamma_0(r, m)$ dans G_0. Les $\gamma_0(r, m)$ n'ont pas de points intérieurs communs et leur réunion forme G_0; $\gamma_1(r, m)$ est composé de points $N_1^{r,m}$, de coordonnées $x_1^{r,m}$, $y_1^{r,m}$, 1. Dans G_0, $\gamma_0(r, m)$ est formé des points $N_0^{r,m}$, de coordonnées $x_0^{r,m}=x_1^{r,m}-r$, $y_0^{r,m}=y_1^{r,m}-m$ et 0.

D'autre part, les points $\nu^{r,m}(u^{r,m}, v^{r,m}, 1)$ liés aux $N_1^{r,m}$ par le réseau $\tau(\nu^{r,m}, N_1^{r,m})$ donnent dans $\Delta(d)$ un ensemble $\delta(r, m)$. Dans chacun des $\delta(r, m)$ prenons un point particulier $\nu^{r,m}$ de façon que tous les $u^{r,m}$ d'une part, tous les $v^{r,m}$ d'autre part soient différents, ainsi que les abscisses $x_0^{r,m}$ et les ordonnées $y_0^{r,m}$ des $N_0^{r,m}$ congruents aux $N_1^{r,m}$ liés aux $\nu^{r,m}$ choisis. Nous savons former le réseau normal reliant $\Delta(d)$ à G_0, de façon que $\nu^{r,m}$ vienne en $N_0^{r,m}$. Les deux points extrêmes de l'arc $\tau(N_0^{r,m}, \nu^{r,m})+\tau(\nu^{r,m}, N_1^{r,m})$ étant congrus, la trajectoire $T(M_0^{r,m})$ sur S^3 est un cycle. La solution correspondante $X(z)=f(z, X_0^{r,m}, 0)$ est périodique, x, y s'accroissent de r, m quand z s'augmente de 1. Le vecteur N_0N_n/n, indépendamment de n, et sa limite (pour n infini) sont $(r, m, 1)$. Les limites sont distinctes pour ces divers cycles.

5. On peut choisir des $N_0^{r,m}$ sur le côté de G_0, sur AB et AC. Les lignes λ_1, μ_1 parcourues de A_1 à B_1, de A_1 à C_1 coupent les droites $y=m$ et $x=r (z=1)$, respectivement, en des successions de points dont les abscisses (les ordonnées) [toutes comprises dans un intervalle de longueur inférieure à 1, en vertu du principe (p)] ont pour parties fractionnaires des nombres $x_0^{r,m} (y_0^{r,m}=0)$ ou $y_0^{r,m} (x_0^{r,m}=0)$. Si une collection de ceux-ci croît (dans le déplacement de N_1 sur λ_1, sur μ_1) on assujettira la correspondance (N_0, N_1) à lier ensemble les $N_0^{r,m}(x_0^{r,m}, 0, 0)$ ou $(0, y_0^{r,m}, 0)$ et les $N_1^{r,m}$ conjointement distingués, les $N_0^{r,m}$ sur AB, sur AC, les $N_1^{r,m}$ sur λ_1, sur μ_1.

Si $G_1=G_{1,2}$, et si $f_1(t)$ [si $f_2(t)$] sont positives avec un seul maximum, le plus grand entier inférieur à lui étant q_1-1 (et q_2-1) $\lambda_{1,2}$ coupe q_1-1 droites $y=m$ ($\mu_{1,2}$ coupe q_2-1 droites $x=r$), en $2(q_1-1)$ [en $2(q_2-1)$] points d'abscisses (d'ordonnées) croissantes avec le déplacement de N_1 sur $\lambda_{1,2}$ (sur $\mu_{1,2}$), et comprises dans un intervalle de longueur 1. Les q_1-1 (les q_2-1) premières ou les (q_1-1) [les (q_2-1)] dernières de leurs parties fractionnaires croissent et correspondent à des entiers m (ou r) distincts.

On interpole comme il a été dit la correspondance (N_0, ν), N_0 décrivant AB du BC, et $\nu(u, v, 1)$ décrivant les côtés $v=0$, $u=0$ de $\Delta(d)$. La périodicité

définit la correspondance sur les deux autres côtés de G_0, de $\Delta(d)$. Nous joignons normalement (dans les plans $y=0$ et 1, $x=0$ et 1), les couples N_0, ν homologues, ce qui nous donne $\nu(u, v, z_0)$ sur le contour de $\Delta(z_0) \equiv G_0(z_0)$ $(0 \leqq z_0 \leqq d)$, pour N_0 sur le contour de G_0. Pour toute valeur de z_0, $u(x, y)$ et $v(x, y)$ sont donnés pour $x=0$ et 1, $y=0$ et 1; ensuite leurs dérivées partielles en x et y doivent avoir les mêmes valeurs (comme u et v elles-mêmes) pour $u=0$ et $u=1$, pour $v=0$ et $v=1$. L'équation $D(u, v)/D(x, y)=1$, définissant la conservation des aires sur les $C^2(z)$ successifs, admet sans doute une solution (et peut-être une seule) remplissant toutes ces conditions.

A $\partial\theta/\partial\theta_0$ sur le tore simple correspond ici $dX/dX_0 = D(x, y)/D(x_0, y_0)$, dont le logarithme est $\int_{z_0}^{z} \operatorname{div} F\, dz$. X étant remplacé dans div F par $X=f(z, X_0, z_0)$. L'hypothèse de la conservation des aires (vérifiée si F dérive d'un potentiel en x et y, pour chaque z) est bien particulière. Elle correspondrait dans le cas du tore simple à la conservation des longueurs sur le méridien, donc à $d\theta/d\varphi = F(\varphi)$ périodique, le nombre rotationnel α étant $\int_0^1 F(\varphi)\, d\varphi$.

La conservation des aires dans les plans intermédiaires $(0 \leqq z \leqq d)$ n'est pas réalisée dans notre construction (3). Sans doute pourrait-on l'obtenir sans autre condition que la jonction réalisée des couples $\nu^{r,m}$, $N_0^{r,m}$.

6. L'étude des arcs $t^n(N_0)$ de $t(N_0)$, aboutissant à $N_n(z=n)$ implique l'itération $(n-1)$ fois de la liaison (N_0, N_1). Elle exige une définition très précise de celle-ci. Pour construire les réseaux réalisant de nouvelles hypothèses, on procédera ainsi. On relève en $\Delta(d')(0<d'<1)$ la base du dernier réseau obtenu, liant G_0 à G_1; $\gamma_1(r, m)$ est amené en $\delta^{r,m}(d')$ sur $\Delta(d')$. On joint maintenant $\Delta(d')$ à G_0 par des traits verticaux, (parallèles à Oz), dont persisteront définitivement ceux qui joignent $\nu^{r,m}(x_0^{r,m}, y_0^{r,m}, d')$ à $N_0^{r,m}$, congru à $N_1^{r,m}$; $\nu(u, v, d)$ est lié à $N_1(x_1, y_1, 1)$ par le réseau normal $\tau(v, N_1)$ et à $N_0(x_0, y_0, 0)$ par le trait vertical $x=u=x_0$, $y=v=y_0$; $\delta^{r,m}(d')$ est relié verticalement à $\delta^{r,m}(0)$, ce dernier ayant en commun avec $\gamma_0(r, m)$ le point $N_0^{r,m}$ et son entourage. Nous désignerons par $c(N, r)$ le cercle ayant son plan parallèle à Oxy, son centre en N et son rayon égal à r.

Prenons un des points cycliques $N_0^{r,m}$. Soit $\rho>0$, moindre que la moitié de la distance de ce point à la frontière de l'ensemble $\gamma_0(r, m).\delta^{r,m}(0)$.

Si dist. $\nu\nu^{r,m}(=$ dist. $N_0 N_0^{r,m}) \leqq r$, soit $g(r)$ le maximum de la distance $N_1 N_1^{r,m}$.

Si dist. $\nu\nu^{r,m} \geqq r$, soit $h(r)$ la minimum de la distance $N_1 N_1^{r,m}$; $g(r)$ et $h(r)$ croissent avec r, la correspondance (ν, N_1) étant uniforme dans les deux sens (et continue). Nous allons changer la liaison des cercles $c(\nu^{r,m}, \rho)$ et $c(N_0^{r,m}, \rho)$ par transformation radiale. A un point $N_0^{r,m}+r_0 e^{i\theta}$ correspondra un point $\nu^{r,m}+r e^{i\theta}$; de plus, r sera fonction $r(r_0)$ de r_0 seul. Le nouveau réseau normal joignant les deux cercles s'établira immédiatement.

Soit s vérifiant $s \leq \rho/2$ et $g(s/2) \leq \rho/2$. Pour $0 \leq r_0 \leq s$, nous faisons $r(r_0) = g(r_0/2)$; et, pour $s \leq r_0 \leq \rho$, $r(r_0)$ variera linéairement de $g(s/2)$ à ρ. Alors, si $r_0 \leq s$, la distance $N_1 N_1^{r,m}$ sera inférieure à $r_0/2$, et il en sera de même de la distance à $N_0^{r,m}$ du point de G_0 congruent (par r, m) à N_1. Par suite la distance $N_2 N_2^{r,m}$ sera inférieure à $r_0/4$, etc. Le cycle $T(N_0^{r,m})$ sera attractif.

Si $s' \leq \rho/2$ et $h(2s') \leq \rho/2$, en faisant, pour $0 \leq r_0 \leq s'$, $r(r_0) = h(2r_0)$, le cycle devient répulsif.

On pourrait, suivant une direction issue de $N_0^{r,m}$ avoir l'attraction, et la répulsion suivant la direction perpendiculaire; r serait fonction de r_0 et de θ, passant continûment de $g(r_0/2)$ à $h(2r_0)$. Et enfin, pour les divers $N_0^{r,m}$, on adopterait soit l'attraction ou la répulsion uniformément, soit des mélanges des divers types.

Le lecteur usera de ces indications pour construire des exemples réalisant des hypothèses variées.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1923.

ÉNERGIE ATOMIQUE. — *Sur l'utilisation de l'uranium naturel pour la propulsion sous-marine*. Note de M. **Francis Perrin**.

Mise au point relative à l'abandon de l'uranium naturel comme combustible nucléaire pour le générateur du premier sous-marin atomique français en construction, le Q 244.

La construction, en France, d'un sous-marin à propulsion atomique fut décidée en 1954 lorsque les études menées en collaboration entre la Marine Nationale et le Commissariat à l'Énergie Atomique firent apparaître la possibilité d'utiliser l'uranium naturel comme combustible nucléaire pour alimenter le réacteur d'un sous-marin dont les performances semblaient pouvoir être voisines de celles des premiers sous-marins atomiques américains.

Le *Nautilus* américain utilisait de l'uranium fortement enrichi en uranium 235 comme combustible, et de l'eau ordinaire pressurisée comme modérateur et fluide extracteur de chaleur, mais on pouvait considérer l'emploi d'uranium naturel en remplaçant l'eau ordinaire par de l'eau lourde, que nous pouvions acquérir en Norvège, tandis qu'il n'était pas alors possible d'obtenir d'aucun pays producteur de l'uranium enrichi utilisable pour la propulsion d'un navire de guerre, et que sa production en France n'était pas envisageable avant de nombreuses années.

Cependant, dès cette époque, les avantages de l'uranium enrichi pour la propulsion sous-marine étaient bien reconnus, et c'est pourquoi, tout en mettant en construction un sous-marin, le Q 244, devant être équipé d'un réacteur à uranium naturel, il fut décidé, dès le début de l'entreprise et

à la demande du Chef de l'Équipe marine, que le réacteur prévu pour le Q 244 devrait pouvoir être modifié pour recevoir de l'uranium enrichi.

On a dit que l'emploi d'uranium naturel conduisait à des dimensions de réacteur exigeant un très gros bâtiment risquant d'avoir peu de valeur militaire. En réalité, l'accroissement du diamètre du réacteur, d'un peu plus de 1 m, n'a que des répercussions secondaires sur les dimensions de la coque du sous-marin. C'est ainsi que le diamètre maximum du Q 244 et celui du *Nautilus* sont sensiblement égaux. C'est pour d'autres raisons, résultant de son programme, que le Q 244 a un tonnage supérieur, et pour juger de sa valeur militaire on doit savoir que, si parmi les sous-marins américains postérieurs au *Nautilus*, il en est de déplacements notablement inférieurs, il en est également de déplacements nettement supérieurs.

Les inconvénients véritables de la solution initialement retenue pour le Q 244 sont autres; ils étaient connus dès l'origine. Ce sont, d'une part, la formation de tritium dans l'eau lourde, rendant les moindres fuites dangereuses, et la gravité des conséquences d'une pollution éventuelle de l'eau lourde par de l'eau ordinaire du circuit secondaire d'autre part, la petitesse relative de la réactivité obtenue avec l'uranium naturel, même associé à l'eau lourde. Les inconvénients de la première catégorie imposent une construction particulièrement sûre des auxiliaires du réacteur, des tuyautages de fluide primaire et de leurs divers sectionnements. La faible réactivité rend plus difficiles les problèmes posés par l'empoisonnement par le xénon 135 à la suite d'un arrêt du réacteur suivant un fonctionnement à grande puissance; elle nécessite aussi le maintien de la masse d'eau lourde servant de modérateur à une température inférieure à celle de l'eau lourde servant de fluide primaire extracteur de chaleur, d'où une certaine complication, non prohibitive d'ailleurs, de l'installation; enfin, elle impose l'emploi de l'uranium sous forme métallique et non sous forme d'oxyde UO_2. Cette dernière sujétion expose à un accident grave en cas de rupture de la gaine de zirconium d'un élément combustible, l'uranium métal réagissant violemment sur l'eau sous pression à température élevée. Les études de métallurgie exécutées à ce sujet avaient progressé favorablement et le recours à l'oxyde, donc à de l'uranium au moins un peu enrichi en uranium 235, ne paraissait pas s'imposer de toute nécessité au moment où, dans le courant décembre 1957, est intervenu un nouvel élément qui a conduit à reconsidérer l'ensemble du projet.

Ce nouvel élément a été les perspectives ouvertes par l'amendement envisagé de la loi Mac Mahon régissant les échanges d'informations et de produits nucléaires entre les États-Unis et les autres pays. Selon ces perspectives, il apparaissait comme possible à notre pays d'obtenir de l'uranium enrichi utilisable comme combustible pour la propulsion de navires de guerre. Il semblait même que nous pourrions obtenir de l'ura-

nium hautement enrichi, permettant non seulement de substituer l'eau ordinaire à l'eau lourde et l'oxyde d'uranium au métal (pour cela un enrichissement à 4 ou 5 % d'uranium 235 suffit), mais encore de résoudre facilement les difficultés métallurgiques relatives aux cartouches de combustible.

C'est devant ces perspectives favorables et avant même que soient engagées les négociations relatives à la cession par les États-Unis d'uranium enrichi utilisable pour la propulsion navale militaire, qu'il fut décidé, sur la proposition commune du Chef de l'Équipe de la Marine Nationale et de celui de l'Équipe du Commissariat à l'Énergie Atomique responsables de la réalisation du Q 244, de suspendre la construction du réacteur tel qu'il était initialement prévu et d'orienter les études vers l'utilisation, pour la propulsion de ce bâtiment, d'uranium enrichi, qui doit d'ailleurs être produit en France dans quelques années par l'usine de séparation des isotopes de l'uranium dont le Gouvernement a décidé seulement l'an dernier la construction.

La décision d'utiliser de l'uranium enrichi pour le moteur du Q 244 ne résultait d'aucune constatation selon laquelle le projet initial n'aurait pas été réalisable, mais de la volonté de ne pas priver le Q 244 des avantages de divers ordres que permet l'emploi, devenu possible, d'uranium enrichi, avantages dont, conformément au programme établi en commun par la Marine et le Commissariat à l'Énergie Atomique dès 1954, il était prévu de faire bénéficier le deuxième sous-marin atomique à construire en France.

Il faut enfin noter que les études et réalisations faites depuis 1954 tant sous la direction du Commissariat à l'Énergie Atomique que sous celle de la Marine Nationale, en vue de la construction du réacteur à uranium naturel prévu initialement pour le Q 244, ainsi que de ses auxiliaires, n'ont pas été faites sans profit. Elles ont préparé efficacement, non seulement l'achèvement du Q 244, mais aussi la construction des futurs sous-marins atomiques français, notamment par le développement de technologies nouvelles et la création d'industries de production, comme celle du zirconium, indispensables pour ces réalisations.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la purification du zirconium par la méthode de la zone fondue verticale.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Langeron**, **Pierre Lehr**, **Philippe Albert** et **Georges Chaudron**.

La méthode de la zone fondue a permis aux auteurs de préparer un zirconium renfermant 8.10^{-6} de fer et 1.10^{-6} de nickel, ce qui correspond à des facteurs de purification respectifs de 100 et 20. Ce haut degré de purification est dû à la superposition du mécanisme de zone fondue et du traitement de fusion sous vide. La stabilité de la zone fondue verticale a été considérablement améliorée dans le cas du zirconium en effectuant le déplacement de la zone de haut en bas.

Au cours de nos études métallographiques sur le zirconium nous avons constaté la très grande influence des impuretés sur certaines propriétés,

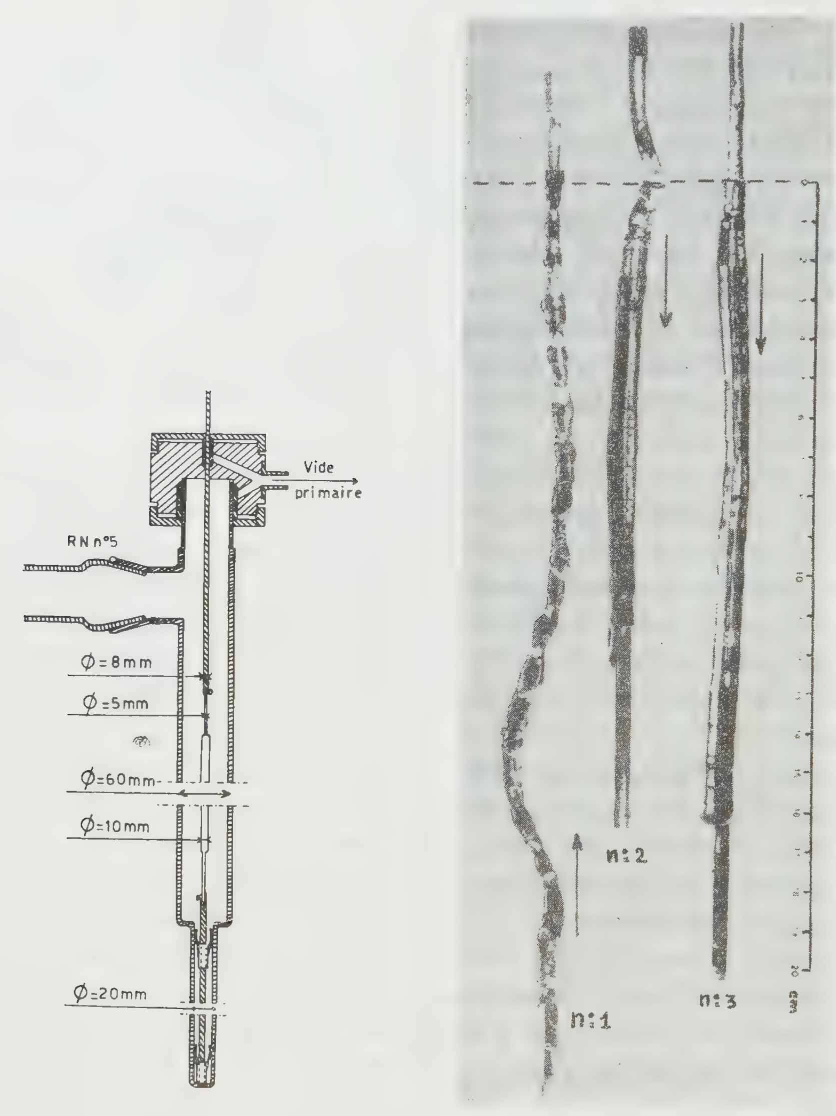


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental de « zone fondue ».

Fig. 2. — Aspect de quelques barreaux ayant subi la « zone fondue » :
n° 1 : 4 passages;
n° 2 : 12 passages;
n° 3 : 20 passages.
Les flèches indiquent le sens du déplacement de la zone.

telles que la croissance de gros cristaux [1] et la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Sur les courbes dilatométriques la transformation est toujours

étalée sur un certain domaine de température quel que soit le zirconium utilisé. Une des impuretés essentielles est le fer : celui-ci est soluble en phase β mais il précipite au cours de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, sous forme du composé $ZrFe_2$, le long des aiguilles de la phase α [2].

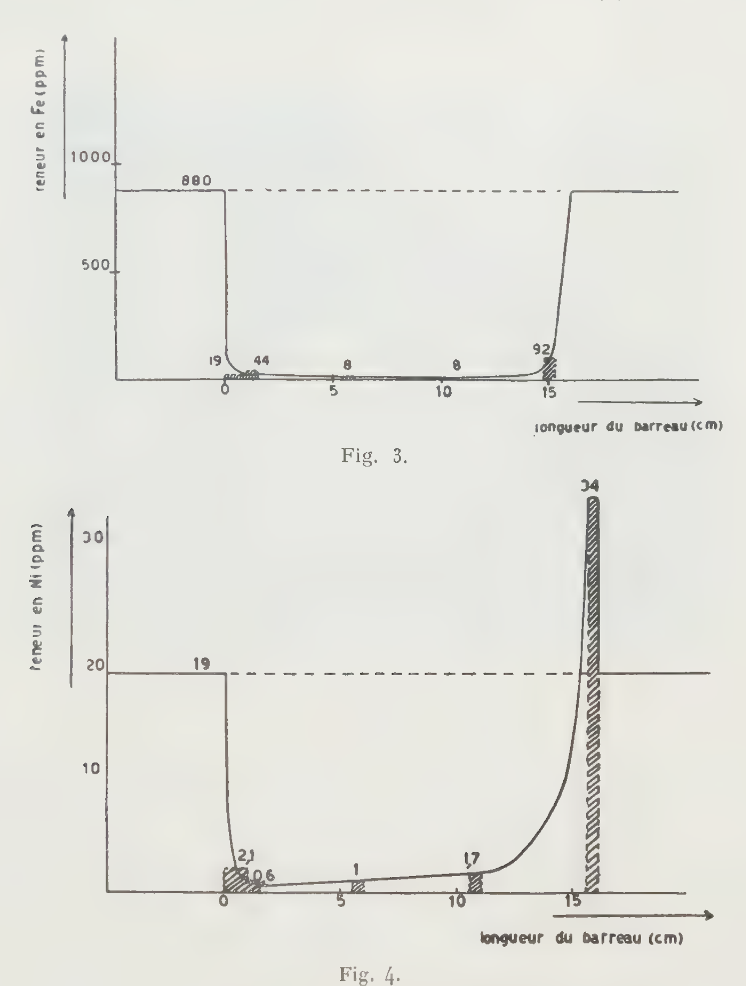


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Variation des teneurs en fer et en nickel le long du barreau n° 3 de la figure 2.

Nous avons utilisé la purification du zirconium par la méthode de la « zone fondue », que nous avons déjà appliquée à l'aluminium [3], [4], au fer [5] et à l'uranium [6] et qui nous a permis d'obtenir ces métaux à un degré de pureté exceptionnel.

En raison du point de fusion très élevé du zirconium (1855° C) et de sa très grande réactivité chimique vis-à-vis des divers réfractaires, il n'était pas possible d'envisager une fusion en nacelles. Nous avons donc adopté la méthode dite de la « zone flottante » mise au point sur le silicium par Keck et Golay [7] et déjà appliquée avec succès au cas du zirconium par

Kneip et Betterton [8]. Dans ce procédé, le barreau est fixé verticalement par ses extrémités et il est fondu sur une zone étroite, la goutte liquide étant maintenue en équilibre par sa tension superficielle. Nous avons utilisé couramment pour nos barreaux un diamètre de 9 mm mais nous n'avons constaté aucune différence de stabilité pour des diamètres allant de 6 à 10 mm.

Dans nos expériences, la fusion était effectuée, soit sous vide poussé (5.10^{-6} mm de mercure), soit sous une atmosphère d'argon rigoureusement purifié. L'énergie calorifique était fournie par un générateur haute fréquence (500 kHz) d'une puissance de 12 kW. Le métal était fondu sur une zone de 8 à 10 mm de hauteur que l'on déplace, à une vitesse constante de 6 cm/h, le long du barreau, fixe, par mouvement vertical d'une double spire inductrice. Le dispositif expérimental a été décrit, lors d'une communication au Congrès de Métallurgie [9]; il est schématisé figure 1.

Si un déplacement régulier du front de fusion et de solidification de la zone liquide n'est pas réalisé, il apparaît des irrégularités de diamètre du barreau qui présente alors de nombreux renflements (*fig.* 2, n° 1). Ces altérations de forme limitent alors le nombre de passages que l'on peut effectuer sur une même éprouvette. A la suite de divers essais, nous avons constaté qu'on obtenait un meilleur contrôle de la goutte fondue ainsi qu'une plus grande stabilité dimensionnelle du barreau en effectuant le mouvement de la zone liquide de haut en bas (*fig.* 2, n°s 2 et 3). Ce sens du déplacement nous a apporté une grande amélioration de la technique.

La méthode de la zone flottante nous a permis d'obtenir une purification importante du zirconium, bien que le métal de départ présente de fortes teneurs en certaines impuretés (en particulier en fer). Dans nos essais effectués *sous vide*, il se produit une vaporisation des impuretés volatiles qui se condensent sur la paroi de l'enceinte en silice transparente. Une analyse du dépôt pondérable, ainsi obtenu, révèle une teneur d'environ 90 % en fer. Pour certains barreaux particulièrement impurs il y avait même, avant la fusion, une véritable sublimation du fer. Cette purification importante par distillation se superpose donc au mécanisme de déplacement des impuretés par « zone fondue ».

Nous présentons (*fig.* 3 et 4) la variation des teneurs en fer et en nickel [10] le long d'un barreau de zirconium qui a été soumis à dix passages successifs de la zone fondue sous vide, puis dix passages ultérieurs sous atmosphère d'argon purifié. Les teneurs initiales étaient de 880.10^{-6} en fer et de 19.10^{-6} en nickel. La teneur en ces éléments tombe finalement aux valeurs respectives de 8 et 1.10^{-6} : ce qui correspond à des facteurs de purification de l'ordre de 100 et de 20. Les courbes présentées ne possèdent pas l'aspect classique, l'écart observé étant dû au phénomène de distillation au cours des dix premiers passages sous vide. On peut penser que

la distillation doit conduire également à une élimination très poussée des impuretés encore plus volatiles telles que le calcium, le magnésium et l'aluminium. Quelques dosages d'oxygène et d'azote sur des barreaux traités sous argon purifié semblent indiquer qu'il n'y a aucune pollution par ces éléments.



Fig. 5. — Micrographie en lumière polarisée sur le zirconium de « zone fondue ». (× 190).

A l'observation micrographique le métal ainsi traité se révèle exempt d'inclusion (*fig.* 5). Il se prête particulièrement bien à la préparation de gros cristaux selon la méthode que nous avons décrite (1). Ce métal de « zone fondue » présente une malléabilité très supérieure à celle du zirconium initial. Il a été possible, par laminage à froid, d'obtenir sur ce métal un taux de réduction de 95 % (11).

(*) Séance du 1er décembre 1958.

(1) J.-P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 151; *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 901.

(2) J. P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1734; *Revue de Métallurgie* (sous presse).

(3) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

(4) Ph. Albert et J. Le Hericy, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1612.

(5) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(6) Ph. Albert, O. Dimitrov, J. Le Hericy et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 965.

(7) P. H. Keck et M. J. E. Golay, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1897.

(8) G. D. Kneip Jr. et J. O. Betterton Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 1956, p. 684.
(9) J. P. Langeron, P. Lehr et Ph. Albert, à paraître dans la *Revue de Métallurgie.*
(10) Dosages par la méthode colorimétrique.
(11) Taux de réduction : $100(e_0 - e)/e_0$.

(Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique.)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Les restes humains de la grotte de Regourdou (Dordogne).* Note (*) de M. **Jean Piveteau.**

La grotte de Regourdou, qui s'ouvre non loin de la célèbre grotte de Lascaux (Dordogne), a fourni à son propriétaire, M. Roger Constant, qui y pratique d'importantes fouilles, un certain nombre de restes humains dont l'exhumation fut assurée avec le concours de M. F. Bordes, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux et directeur de la Circonscription préhistorique, de MM. Bonifay et Laplace-Jauretche, attachés de recherches. M. Bordes a relevé d'indiscutables indices de sépulture et constaté qu'une industrie lithique moustérienne du type La Quina accompagnait ces ossements. La présente Note sera consacrée à l'examen des caractères de la mandibule et de la dentition inférieure.

La mandibule (*voir* figure), au relief accentué, évoque, au premier coup d'œil, celle d'un type néandertalien classique, comme La Ferrassie par exemple. L'*indice de robustesse*, calculé au niveau du trou mentonnier, atteint 48,7, valeur comprise d'une part entre celles obtenues pour les mandibules de La Ferrassie (45,4) et de Spy (42,4) et, d'autre part, celle mesurée sur la mandibule de La Chapelle-aux-Saints (51,6).

La limite des composants alvéolaire et basilaire de la branche horizontale est définie par la hauteur, sur la face interne de la symphyse, du *foramen supra-spinosum* qui surmonte les apophyses géni supérieures : la partie située en dessus du foramen correspond à la partie alvéolaire; celle située en dessous à la région basale. L'indice de position du *foramen supra-spinosum* peut être calculé avec une précision suffisante sur la mandibule de Regourdou. Il est plus faible que chez tous les Néandertaliens connus et même que chez le Sinanthrope, autrement dit la région alvéolaire était très développée par rapport à la région basilaire, ce qui constitue assurément une disposition archaïque.

La face inférieure de la branche horizontale s'élargit régulièrement de l'arrière à l'avant, atteignant sa plus grande épaisseur dans la région symphysienne, morphologie qui paraît commune à tous les Néandertaliens et diffère de celle des hommes modernes.

L'*angle symphysien* (formé par la ligne symphysienne et le bord infé-

rieur de l'os) qui exprime le degré de fuite du menton est de 106°, valeur très voisine de celles des mandibules de La Chapelle-aux-Saints et de Spy, et nettement plus élevée que celle obtenue sur les mandibules d'hommes modernes. Toutefois, plusieurs types néandertaliens : La Ferrassie, La Quina (*Homo* 9), Puymoyen, entrent, à ce point de vue, dans l'amplitude de variations de l'*Homo sapiens*.

Sur la face antérieure de la symphyse, l'éminence canine (saillie de l'alvéole de la canine) est proéminente; le triangle mentonnier se trouve indiqué et une dépression, en dessous du bord alvéolaire, simule l'*incurvatio mandibularis*, disposition liée à la genèse du menton. La mandibule néandertalienne du gisement de Puymoyen offre des traits comparables.

La face postérieure de la symphyse descend obliquement à partir du bord alvéolaire, formant un *planum alveolare*. La région génienne montre une disposition assez proche de celle de l'homme de La Chapelle-aux-Saints. Les apophyses géni supérieures forment trois saillies : une apophyse médiane, la plus forte, et, de part et d'autre, une petite crête partant du foramen supra-spinosum et entourant l'apophyse médiane. En continuité avec celle-ci, fait saillie une crête linéaire représentant les apophyses inférieures et qui se termine à l'orifice géni inférieur à peine marqué sur notre spécimen.

De chaque côté de l'apophyse géni inférieure, deux protubérances arrondies séparent les fosses sublinguales, à peine indiquées, des empreintes digastriques. Ces protubérances correspondent aux bourrelets transversaux décrits par Topinard sur la mâchoire de La Naulette, par Boule sur la mâchoire de La Chapelle-aux-Saints; on les observe également sur les pièces de La Ferrassie, La Quina et Puymoyen.

Cette disposition de la région génienne paraît bien représenter la structure typique du Néandertalien classique; elle ne diffère pas essentiellement de celle de certains hommes modernes.

L'échancrure sous-mentonnière (incurvation vers le haut du bord inférieur de la région symphysienne) n'est que faiblement indiquée. On l'observe, plus ou moins accusée, chez les autres Néandertaliens et sur quelques races actuelles (Australiens, Mélanésiens). Les empreintes d'insertion du ventre antérieur du muscle digastrique sont relativement profondes et bien délimitées, particulièrement sur la face antérieure. Sauf dans leur partie distale, elles remontent quelque peu sur le bord postérieur de la région symphysienne, amorçant ainsi la disposition observable chez l'homme moderne. Leur diamètre mésio-distal est d'environ 16 mm, et reste ainsi à l'intérieur de l'amplitude de variation des races actuelles (de 11 à 19 mm, d'après Virchow); leur diamètre vestibulo-lingual atteint 9 mm, alors qu'il ne varierait, selon Virchow, que de 5 à 7 mm chez l'homme moderne. Les deux empreintes sont séparées l'une de l'autre

par un triangle basal proéminent qui se prolonge, en direction de l'apophyse géni inférieur, par l'épine interdigastrique.

Les trous mentonniers s'ouvrent dans une position basse et sont plus près du bord inférieur que du bord alvéolaire. Il y a trois orifices sur la branche mandibulaire droite. L'orifice supérieur, de grande taille, et situé sous la première molaire, a son ouverture dirigée vers le haut et vers l'arrière; les deux orifices inférieurs, plus petits, sont séparés l'un de l'autre et du précédent par une bride osseuse en saillie. L'un se place au niveau de l'intervalle séparant la dernière prémolaire de la première molaire, l'autre à hauteur de la ligne de séparation de la première et deuxième molaire. Sur la branche gauche, on observe, également sous la première molaire, un trou mentonnier de grande taille, orienté vers le haut et vers l'arrière, et laissant percevoir, dans la paroi interne qui le limite, un foramen. Près de son bord antérieur, s'ouvre un second orifice mentonnier très réduit.

La multiplication des trous mentonniers, plus spécialement sur la branche droite de la mandibule, est un fait commun chez les Néandertaliens. Les mandibules de La Chapelle-aux-Saints, de La Ferrassie, de La Naulette ont deux orifices sur le côté droit; on en compte cinq sur une mandibule de La Quina (*Homo* 9). La mandibule de Puymoyen, représentée seulement par sa branche horizontale gauche, nombre, comme celle de Regourdou, un grand orifice mentonnier unique.

Sur la face interne de la branche horizontale, la ligne oblique interne, fortement en relief, s'étend bien en dessous du bord alvéolaire, jusqu'au niveau du tubercule latéral. Les mandibules de La Ferrassie, de Spy, présentent la même disposition. Tout au long du bord alvéolaire, de la troisième molaire à la canine, se voit un épaississement constitué d'une suite de nodosités, très nettes sous les deux dernières molaires, moins distinctes sous les autres dents. Il s'agit de la disposition nommée *torus mandibularis*, décrite, pour la première fois, sur des mandibules d'Esquimaux. Je l'ai signalée, en 1951, sur un fragment de mandibule néandertalienne provenant du gisement de Marillac, en Charente; on la retrouve sur la mandibule trouvée à La Quina (*Homo* 9) à laquelle nous avons déjà fait allusion. Le *torus mandibularis* s'observe actuellement sur diverses peuplades des régions arctiques; Esquimaux, Islandais, Lapons, Ostiaks.

Les branches verticales de la mandibule de Regourdou sont remarquables par leur obliquité relativement au plan sagittal. Boule avait souligné l'ampleur de cette disposition sur l'homme de La Chapelle-aux-Saints « qui contribue à donner à la forme de la tête osseuse un aspect très différent de l'aspect humain normal ».

Par suite de l'état incomplet de notre spécimen, la largeur bicondylienne ne peut être évaluée d'une manière très précise. Elle devait mesurer

environ 128 mm, très inférieure ainsi à celle de la mandibule de La Chapelle-aux-Saints (147,3 mm) et à celle des Esquimaux où elle peut atteindre 140 mm.

On peut penser, d'après l'allure de la portion conservée de la branche montante, qu'il y avait inversion de la région angulaire, caractère qu'on retrouve sur les pièces de La Chapelle-aux-Saints, La Ferrassie, etc.

Il est possible de calculer l'*angle mandibulaire*, c'est-à-dire l'angle que la branche verticale fait avec la branche horizontale. Il a la même valeur de 110° que chez l'Homme de La Chapelle-aux-Saints. La mandibule de La Ferrassie donne 109° et nous avons trouvé 112° pour la mandibule de La Quina (*Homo* 9). La constance de la valeur de cet angle chez des Néandertaliens d'âges certainement différents mérite d'être soulignée, quand on sait combien sont importantes, chez les races modernes, les variations de l'angle mandibulaire selon l'âge des sujets considérés.



Le relief de la partie interne de la branche verticale est vigoureusement dessiné; il nous a paru offrir, à quelques différences près, le même dessin général que sur les mandibules de La Chapelle-aux-Saints, de La Ferrassie, de La Quina et de Spy. Le *torus triangularis* se relie directement au bord alvéolaire. Celui-ci constitue l'un des côtés du triangle rétro-molaire dont le côté opposé est formé par la crête du buccinateur. Ce triangle est très allongé, autrement dit un vaste espace sépare la dernière molaire du bord antérieur de la branche verticale. Le *torus triangularis* se prolonge, vers le haut par une forte crête antérieure (*crista endocoronoidea*) qui monte le long de la face interne de l'apophyse coronoïde, et par une crête postérieure (*crista endocondyloidea*) moins accentuée, qui va vers le condyle. L'orifice du canal mandibulaire est surmonté par l'épine de Spix; il se prolonge par un canal mylohyoïdien, ouvert sur toute sa longueur.

Le bord antérieur de la branche montante et le *torus triangularis* délimitent une dépression profonde dans laquelle devaient s'insérer les faisceaux

antérieurs d'un muscle temporal très développé. Une telle structure, qu'on observe atténuée chez quelques Néandertaliens, La Ferrassie par exemple, a été signalée sur deux spécimens d'*Homo sapiens* du Paléolithique supérieur (Obercassel et Afalou).

L'apophyse coronoïde est nettement plus haute que le condyle. Celui-ci fortement oblique par rapport au plan sagittal, montre à sa partie externe, une tubérosité, l'apophyse hypocondylienne, qu'on retrouve chez les autres Néandertaliens.

Les dents portées par la mandibule de Regourdou ne sont pas spécialement volumineuses. La série molaires-prémolaires atteint une longueur de 46 mm. Il est aisé de trouver des dimensions supérieures dans certaines races modernes. La canine est relativement forte et l'usure n'a pas fait disparaître complètement toute trace de la forme en pointe. La première prémolaire montre une crête intercuspidienne élevée, un denticule externe plus élevé que l'interne, une fovéa antérieure et une fovéa postérieure allongées et profondes; un peu moins forte que la précédente, dans le sens mésio-distal, la seconde prémolaire offre une certaine complication, avec dessin en croix des sillons, comme sur le spécimen d'Ehringsdorf.

Les molaires, au lieu de décroître de la première à la dernière comme chez les hommes actuels, restent sensiblement de même taille, la troisième étant même la plus allongée (très faiblement d'ailleurs) dans le sens mésio-distal. Leur indice de robustesse est moins élevé que celui de nombreux types modernes (Australiens) et leur diamètre mésio-distal est très légèrement supérieur au diamètre vestibulo-lingual.

Les trois molaires ont cinq denticules, le dessin dryopithèque est conservé sur les deux premières; la troisième présente un contact protoconide-entoconide.

L'examen radiographique révèle de curieuses particularités. Nous signalerons ici le caractère singulier des racines de la deuxième molaire droite, entièrement soudées jusqu'au tiers apical et divergeant à partir de ce point. Les chambres pulpaires des molaires offrent un développement modéré; on ne peut guère parler de taurodontisme.

La mandibule de Regourdou offre d'étroites ressemblances avec celles de La Ferrassie, de Spy, de La Chapelle-aux-Saints; elle permet en outre de mieux mesurer l'amplitude de la variation dans ce groupe des Néandertaliens d'Europe occidentale, si étroitement apparentés dans leurs manifestations psychiques (industrie lithique de type La Quina, pratique des sépultures); elle nous révèle, grâce à son parfait état de conservation, certains traits encore inconnus ou incomplètement décrits de la mandibule et de la dentition inférieure de ce type humain.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Hydrocharitacées* (1). *Développement de l'embryon chez l'*Hydrocharis Morsus-ranæ *L.* Note de M. **René Souèges**.

L'embryon de l'*Hydrocharis M. r.* se rattache au type du *Sagittaria sagittæfolia*, comme celui de la généralité, semble-t-il, des Hélobiales. Le proembryon d'abord ovoïde, devient sphérique; un renflement latéral, au niveau de *m*, marque le changement de symétrie. Le *pvt* naît, dans ce renflement, au-dessous du cotylédon, qui est ainsi nettement terminal.

Dans l'histoire embryogénique des Hélobiales, deux sujets, qui intéressent également toute la classe des Monocotylédones, prêtent encore à discussion; l'un se rapporte à l'origine véritable du cotylédon et à ses relations avec le cône végétatif de la tige; l'autre consiste dans la détermination exacte des affinités des Hélobiales et dans la place qu'il convient de leur assigner, d'un accord général, parmi les autres alliances composant la classe des plantes monocotylées.

Les deux questions, sous une forme quelque peu différente, ont déjà été posées à propos des Commélinacées (2), et, à cette même occasion, j'ai succinctement rappelé en quoi consistait la première de ces questions. Elle a tout dernièrement fait l'objet de deux travaux, dus l'un à Barbara Haccius, l'autre à Eva Baude (3), relatifs à deux espèces d'Hydrocharitacées (3) de la tribu des Hydrocharitées, l'*Ottelia alismoides* (L.) Pers. et le *Stratiotes aloides* L. Dans ces travaux, les deux auteurs se rallient à l'opinion, d'après laquelle le point végétatif de la tige (*pvt*) se développe, chez ces plantes, *à côté* et non *au-dessous* du cotylédon, d'où découlerait la position latérale et non terminale de ce dernier. On saisit aisément la très grande gravité d'une telle affirmation, car, si l'on admet la notion de « latéralité du cotylédon » et la locution adverbiale « à côté de » qui en est l'expression, les deux massifs qui se développent à côté l'un de l'autre peuvent être considérés comme homologues des deux cotylédons d'une Dicotylédone et ainsi disparaîtrait la différence fondamentale qui sépare les deux grandes classes des Angiospermes.

En prenant, comme exemple, l'*Hydrocharis Morsus-ranæ*, espèce particulièrement représentative de la famille et de la tribu, il m'a paru nécessaire de préciser dans quelle mesure les conclusions des deux savants de l'Université de Mayence pouvaient être confirmées ou infirmées.

Il est bon de noter avant toutes descriptions : 1° que l'ovule de l'*Hydrocharis* est orthotrope, alors qu'il est généralement anatrope dans la famille; 2° qu'il se constitue, au sommet du sac, une épistase composée de quelques éléments de l'épiderme nucellaire et des cellules tégumentaires voisines du micropyle; 3° que, dans la région de la chalaze, il se différencie une

hypostase, en coupe élargie, avec cellules nettement lignifiées; 4° que l'axe commun de l'ovule, du sac et de l'embryon est déterminé par la ligne, droite normalement, allant du micropyle au centre de l'hypostase et coupant la vésicule haustoriale à peu près par son milieu.

Comme chez le *Sagittaria sagittæfolia* (4), la première segmentation de l'œuf sépare une cellule basale (*fig.* 1 à 23) qui se convertit d'emblée en une grosse vésicule haustoriale; les deux éléments superposés, *cc* et *cd*, issus de *ca*, donnent une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4);

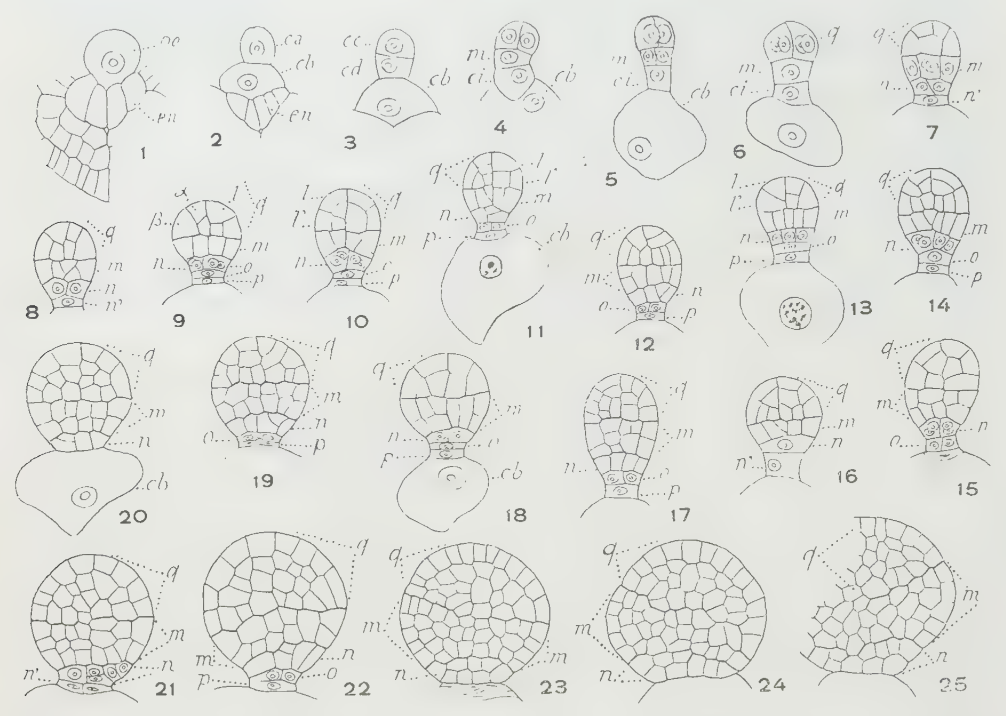


Fig. 1 à 25. — *Hydrocharis Morsus-ranæ*. — Les premiers termes du développement : le proembryon. *oo*, oospore; *en*, épiderme du nucelle; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m*, cellule-fille supérieure de *cd* ou groupe cellulaire qui en dérive; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd*; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou groupe cellulaire qui en est issu; *n'*, cellule-fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *q*, quadrants ou cotylédon. En 7, proembryon vu de côté. G = 300.

à la troisième génération, par bipartitions plus ou moins concomitantes, cette tétrade produit un proembryon octocellulaire comportant quatre quadrants disposés sur un plan horizontal (*fig.* 5, 6), deux cellules juxtaposées issues de *m* et deux éléments superposés, *n* et *n'*, engendrés par *ci* (*fig.* 16).

Généralement, dans les quadrants, à la période suivante des divisions, les cloisons sont anticlines à direction : — tantôt verticale séparant une cellule extérieure d'apparence triangulaire, β, et une cellule intérieure voisine de l'axe, quadrangulaire, α, (*fig.* 7, 8 à droite, 9 à gauche); — tantôt horizontale isolant deux éléments superposés, *l* et, *l'* rappelant des octants en disposition habituelle (*fig.* 8 à gauche, 9, 11 à droite, 13 à gauche).

En *m* (*fig.* 7), comme en *n* (*fig.* 9, 12, 15), se constituent quatre cellules circumaxiales; celles-ci, en *n*, par cloisons d'abord verticales (*fig.* 17), puis horizontales ou quelque peu

obliques, engendrent deux (*fig.* 21 à 25), puis trois (*fig.* 31) assises, les seules qu'on puisse exactement dénombrer; celles-là, en *m*, donnent de même, d'abord une (*fig.* 9, 13), puis deux (*fig.* 12, 15 à 20, 22) et plus tard trois (*fig.* 21, 23) assises, à la suite de quoi, par prolifération cellulaire d'un côté seulement, apparaît, dans cette région, un *renflement latéral* qui marque le changement de symétrie du corps embryonnaire.

Pendant ce temps, les éléments *o* et *p*, issus de *n'*, se résorbent, de sorte que l'embryon, dès ce stade, repose directement sur la vésicule haustoriale (*fig.* 23, 24, 25).

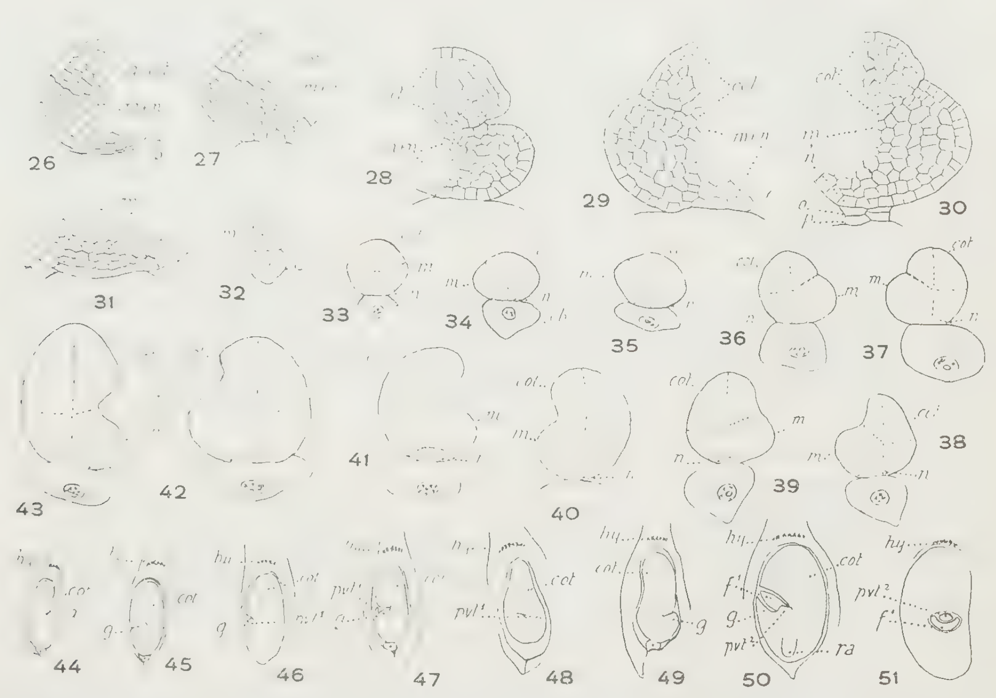


Fig. 26 à 51. — *Hydrocharis Morsus-ranæ*. — Les derniers stades du développement : l'embryon proprement dit. *cot*, cotylédon; *hy*, hypostase; *g*, lèvre inférieure de la gaine cotylédonaire; pvt^1 et pvt^2, point végétatif de la tige de 1er et de 2e degré; f^1, première feuille; *ra*, radicule. Pour les autres lettres, voir les figures précédentes 1 à 25. En 32, schéma de la figure 24; en 33, de 25; en 34, de 26; en 35, de 27; en 36, de 30; en 37, de 29; en 41, du détail de la figure 31. En 50 et 51, formes subadultes. G = 150 pour les figures 26 à 31; 76 pour 32 à 43; 18 pour 44 à 51.

Les figures 26 à 43 montrent comment le renflement latéral, produit par *m*, arrive à se séparer extérieurement, par une fente plus ou moins profonde, de la partie supérieure originaire des quadrants; celle-ci est destinée à donner le cotylédon, tandis que la partie inférieure va engendrer la lèvre inférieure de la gaine cotylédonaire et, intérieurement, le cône végétatif de la tige (*pvt*). Durant cette période, le corps embryonnaire offre une structure cellulaire homogène; on ne peut aucunement y déceler les limites précises des régions qui tirent origine de *q*, *m* ou *n*. Dans nos figures, ces limites sont indiquées par des traits brisés, de manière simplement conventionnelle.

Les schémas des figures 32 à 43 ainsi obtenus, reproduits en assez grand nombre, permettent d'assister au développement par degrés successifs du cotylédon et du promontoire latéral (*m*), de se rendre compte des proportions relatives que prennent ces deux formations et de leur position exacte par rapport à l'axe de l'embryon. En 44, 51, à plus petite échelle, on peut voir comment la gaine s'accroît de plus en plus pour entourer la base du cotylédon, en même temps que s'approfondit la dépression qui limite ce dernier

organe inférieurement, comment, en outre, au fond de cette dépression, apparaît le cône végétatif de premier degré (*pvt*[1]), comment encore aux dépens de celui-ci, se développent la première feuille (f^1) et le cône de deuxième degré (*pvt*[2]). En 51, ces deux dernières productions se voient de face.

Il est difficile de répondre avec précision à la question que posaient déjà, en 1874, Ed. de Janczewski ([5]) et, en 1878, Ch. Flahault ([6]), relativement à l'origine embryogénique des tissus au sommet radiculaire. Au terme de la vie proembryonnaire (*fig.* 25 et suiv.), la confusion cellulaire est déjà grande dans l'intérieur du corps de l'embryon; les cellules s'imbriquent inextricablement et il n'est pas possible de reconnaître celles qui tirent origine, tout particulièrement, des deux étages *m* et *n*. En 31, *n* comprend trois assises cellulaires et il est vraisemblable que cet étage se comporte comme une hypophyse véritable, c'est-à-dire comme un tissu de pénétration donnant naissance à la coiffe et concourant à la différenciation des initiales à l'extrémité radiculaire.

On peut néanmoins tirer de ces observations les conclusions incontestables suivantes :

1° C'est aux formules qui définissent le type embryonomique du *Sagittaria sagittæfolia* ([4]) que répond l'*Hydrocharis Morsus-ranæ*, avec ces différences que les étages *o* et *p* se résorbent et que l'étage *n* fournit, selon toute apparence, la coiffe et les initiales de l'écorce de la racine.

2° Quant à la latéralité du cotylédon, il ne peut en être question. Il est nettement terminal, produit par l'étage *q*, occupant la partie distale de l'axe embryonnaire.

3° C'est également au type fondamental du *Sagittaria* que se rattachent la généralité des Hélobiales, comme en font foi les études dont ont été l'objet les espèces les plus représentatives des familles qui composent cette alliance. Cette dernière qui, par l'habitat aquatique et surtout par l'organographie très réduite des appareils, végétatif et reproducteur, des plantes qui la constitue, a été considérée comme *primitive*, ne saurait, d'après les données embryogéniques tirées de sa place dans la deuxième période et de ses différenciations précoces, être tenue pour plus ancienne que les autres alliances de la classe qui prennent rang dans la première période et qui, en outre, comme les Énanthioblastées et les Liliales, sont caractérisées par une tétrade *première* en A_1 ou en A_2;

4° On sait, d'autre part, que les Liliales (avec le type *Muscari*) offrent des formes proembryonnaires identiques à celles que présentent certaines Dicotylédones (avec le type *Senecio*), que ces formes apparaissent ainsi représenter le *phylum ancien* commun à toutes les Angiospermes et rapporté à l'ancienne série hypothétique des *Proangiospermes*.

La séparation des Monocotylédones et des Dicotylédones aux dépens de ce phylum semble revêtir la valeur d'un *simple accident*, qui se serait traduit par la formation du *pvt*, *sur le côté* du proembryon chez les premières, *à son sommet*, chez les secondes. Les conséquences en sont profondes : telles sont primordialement la nature axiale ou appendiculaire du ou des coty-

lédons, la ramification *sympodique* ou bien *indéterminée* des organes, la disposition phyllotaxique avec feuilles isolées, engainantes, à nervation parallèle, la structure des tiges, et encore beaucoup d'autres caractères qui servent ordinairement à distinguer les deux grandes classes d'Angiospermes.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) Beaucoup d'auteurs écrivent Hydrocharidaccées. Le nom latin d'*Hydrocharis* venant de ὕδωρ, eau et de χάρις, ornement, dont le génitif est χάριτος, on doit nécessairement orthographier Hydrocharitacées. La plante porte, en français, le nom d'« Ornement des eaux » ou encore celui de Morène, plus rarement d'Hydrocharite.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2082 et 2436.

(3) *Planta*, **40**, 1952, p. 443 et **46**, 1956, p. 649. *Voir* aussi R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2e série, **15**, 1954, p. 1-20.

(4) Ed. de Janczewski, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 5e série, **20**, 1874, p. 168.

(5) Ch. Flahault, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, **6**, 1878, p. 13.

(6) R. Souèges, *Comptes rendus*, **165**, 1917, p. 715 et 1014; **166**, 1918, p. 49; *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, **13**, 1931, p. 353-402.

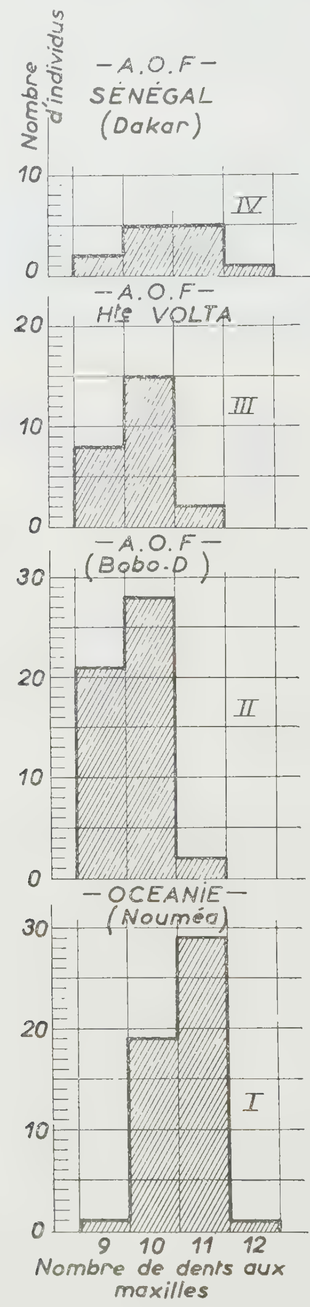
ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'existence d'une différenciation hétérotypique maxillaire affectant les peuplements géographiques divers du Culicide tropical* Culex fatigans *Wied.* Note (*) de MM. **Émile Roubaud** et **Sabbas Ghelelovitch**.

Le test des indices maxillaires a permis de déceler entre divers peuplements géographiques de *Culex fatigans* Wied., espèce considérée comme monotypique, l'existence d'une différenciation hétérotypique offrant la signification d'un complexe racial.

Le moustique commun tropical *Culex fatigans* Wied. présente une répartition géographique très largement étendue dans les contrées chaudes de l'ancien et du nouveau continent. Malgré la diversité des régions où se rencontrent ses peuplements, le plus souvent développés, comme ceux de notre moustique commun paléarctique *C. pipiens*, au voisinage des humains, ce Culex n'a pour ainsi dire pas livré, comme ce dernier, aux observations des Entomologistes de différenciations morphologiques ou biologiques appréciables, selon ses zones d'habitat. Aussi est-il habituellement considéré comme représentant une sous-espèce homogène s'intégrant dans le complexe génotypique qui caractérise aujourd'hui l'ensemble *pipiens*, si bien que la nomenclature actuelle tend à lui attribuer la dénomination de *C. pipiens fatigans*.

Dès 1940, l'un de nous (1) avait cependant fait ressortir, en comparant du point de vue de leurs préférences trophiques deux souches de *fatigans*

provenant, l'une du Tonkin, l'autre des Indes, l'existence, entre ces deux populations, de différences biologiques accusées et stables. Cette consta-



Graphique des indices dentaires observés
pour quatre souches géographiques distinctes de *Culex fatigans*.

tation l'avait amené récemment (²) à réaliser des expériences d'intercroisement entre des représentants du moustique provenant de territoires

tropicaux très distincts, comme le Sénégal (Dakar), l'Afrique équatoriale (Brazzaville), l'Océanie (Nouméa).

Ces recherches ont permis de mettre en évidence des phénomènes très marqués d'amixie entre ces différentes souches. Les barrières physiologiques constatées, qui s'opposent parfois complètement aux mélanges de certaines souches entre elles, apparaissent de même nature que celles constatées dans les intercroisements des divers représentants du complexe *pipiens* s. str. Elles font ressortir une différenciation physiologique profonde, appuyant la séparation géographique des populations culicidiennes en question.

Ces faits nous ont incités à étudier s'il n'était pas possible de faire apparaître sur des bases morphologiques une hétérotypie que les résultats saisissants des expériences d'intercroisement ci-dessus permettaient de suspecter.

Nous avons pris comme test de différenciation morphologique entre les divers peuplements étudiés la comparaison de leurs indices maxillaires. Les examens qui ont porté sur quatre souches géographiques ont donné les résultats ci-après :

Origine.	Nombre de femelles examinées.	Indices.
Dakar (Sénégal)	13	10,4 ± 0,24
Bobo-Dioulasso (A. O. F.)	51	9,6 ± 0,08
Haute-Volta (A. O. F)	25	9,8 ± 0,12
Nouméa (Nouvelle-Calédonie)	50	10,6 ± 0,08

L'examen du graphique ci-contre permet de se rendre compte des différences offertes par l'indice maxillaire selon les régions. Pour les deux régions géographiquement les plus éloignées (I et IV) l'indice se montre le plus élevé ([3]). Les graphiques II et III qui correspondent à deux peuplements distincts quoique très apparentés, de la région soudanaise (Haute-Volta) font ressortir, au contraire, un armement maxillaire plus faible et très sensiblement du même type pour les deux localités de capture. On est ainsi amené à conclure que l'indice maxillaire permet de révéler, parmi les peuplements étudiés, des affinités ou des différences liées à leur caractère génotypique.

Par là, s'affirme la notion que le domaine spécifique du *fatigans* se montre constitué, comme celui du moustique commun des régions paléarctiques *Culex pipiens*, par un complexe génotypique.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) E. ROUBAUD, *Bull. Soc. Path. Exot.*, **33**, n° 1, 11 décembre 1940, p. 415.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1557.

(3) Nous ne donnons le graphique de la distribution des dents maxillaires chez la souche de Dakar qu'à titre indicatif. La moyenne calculée avec un aussi petit nombre de cas n'a

évidemment pas une grande signification. Néanmoins, la présence, dans le lot, d'un individu à 12 dents, permet de supposer que cette souche diffère certainement, par son indice maxillaire plus élevé, des deux autres souches africaines étudiées.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Quelques précisions sur la coexistence des deux règles de multiplication des nombres positifs et négatifs.* Note de M. **Dimitri Riabouchinsky**.

1. Nous avons démontré précédemment ([1]) que, tandis que la règle des signes dans l'addition et la soustraction des nombres munis des signes + et — est unique,

$$(1)\qquad [+](+A)=[-](-A)=+A,\qquad [+](-A)=[-](+A)=-A,$$

le problème de la règle des signes dans la multiplication admet les deux solutions :

$$(2)\qquad +A.+B=-A.-B=+AB,\qquad +A.-B=-B.+A=-AB,$$

$$(3)\qquad +A.+B=-A.-B=-AB,\qquad +A.-B=-B.+A=+AB.$$

Nous avons démontré également ([2]), en appliquant le théorème de Weierstrass-Lebesgue. (*Toute fonction continue dans un intervalle donné peut être représentée par une série uniformément convergente de polynomes dans cet intervalle*), que lorsqu'une fonction continue à n variables

$$(4)\qquad f(x, y, z, \ldots, t)=0$$

a comme racines, en appliquant la règle (2), des valeurs positives ou négatives, $x=+a$, $y=-b$, $z=-c$, $\ldots$, $t=+w$, cette même équation (4) est également vérifiée par le même système de valeurs numériques, mais en remplaçant chaque + par —, chaque — par +, et en appliquant la règle (3). Dans la seconde partie de notre théorème, nous avons mentionné qu'on pouvait aussi passer d'une configuration à sa symétrique par rapport à l'origine des coordonnées, sans échanger la règle de multiplication, mais en ayant recours à des transformations de coordonnées.

Si l'équation (4) détermine, par exemple dans un espace à trois dimensions, une configuration de singularités mathématiques, physiques ou biologiques, définies par des nombres admettant les deux signes, les deux formes de cette configuration, qui ne se distingueraient l'une de l'autre que par les signes de ces singularités et ceux de leurs coordonnées, étant symétriques par rapport à l'origine des coordonnées, peuvent être toujours disposées de façon à apparaître comme configuration dextrogyre et lévogyre associées.

2. Considérons un exemple numérique pour préciser l'application du théorème rappelé ci-dessus. Soit l'équation $X^2Y+3XY-14Z^2=0$, qu'on

peut aussi représenter en appliquant la règle (1), comme suit :

$$(+1.X^2Y) + (+3.XZ) + (-14.Z^2) = 0. \tag{5}$$

En posant dans cette équation

$$X = +4, \qquad Y = +5, \qquad Z = -2, \tag{6}$$

on trouve, en appliquant la règle (2), $+80 - 24 - 56 = 0$, et, en posant dans l'équation (5),

$$X = -4, \qquad Y = -5, \qquad Z = +2, \tag{7}$$

on obtient, en appliquant la règle (3), le résultat identique $+80 - 24 - 56 = 0$.

Le fait que la même équation (5) détermine, dans le même domaine, soit une forme dextrogyre, soit la forme lévogyre associée, selon qu'on applique la première ou la seconde règle des signes dans les multiplications, met nettement en évidence le lien qui unit les deux règles de signes à ces formes associées.

3. En effectuant dans l'équation (5) la transformation de coordonnées

$$X = -1.X', \qquad Y = -1.Y', \qquad Z = -1.Z', \tag{8}$$

il vient, en appliquant la règle (2),

$$(-1.X'^2Y') + (+3.X'Z') + (-14.Z'^2) = 0, \tag{9}$$

dont les racines sont, en raison des équations (8) et des valeurs (6), égales aux valeurs (7).

Dans le domaine des variables (X′, Y′, Z′), l'équation (9) détermine une configuration symétrique, par rapport à l'origine des coordonnées, à la configuration déterminée par l'équation (5), dans le domaine des variables (X, Y, Z). En effectuant une seconde transformation de coordonnées

$$X' = X, \qquad Y' = Y, \qquad Z' = Z, \tag{10}$$

on replace la configuration transformée (9) dans le domaine (X, Y, Z), où elle se confond avec celle que nous avions obtenue plus haut, en substituant dans l'équation (5) les valeurs (7) et en appliquant la règle (3), en accord avec la remarque faite dans la seconde partie de notre théorème précité.

Pour effectuer l'opération inverse à la précédente, il faut remplacer les équations (8) et (10) par les équations (11) et (12),

$$X = +1.X', \qquad Y = +1.Y', \qquad Z = +1.Z', \tag{11}$$

$$X' = X, \qquad Y' = Y, \qquad Z' = Z, \tag{12}$$

et appliquer aux équations (11) la règle de multiplication (3). Cette dernière réapparait donc dans cette transformation de coordonnées, inverse à la précédente, où nous avions appliqué la règle (2).

4. La première règle de multiplication, connue et appliquée depuis plus de

deux millénaires, ainsi que le déchiffrement de tablettes cunéiformes, effectué par O. Neugebauer ([3]) l'a démontré, paraissait suffire à toutes les exigences des mathématiciens.

On ne saurait affirmer que la règle (2) est plus exacte, ou plus générale, que la règle (3), mais la symétrie des signes, plus et moins, étant plus grande dans les règles (1) et (2), que dans les règles (1) et (3), ce qui présente un certain avantage mnémonique pour la règle (2), en plus de celui d'avoir été la seule, de la mémoire des hommes, à être appliquée partout, où l'on a cultivé les mathématiques, cette règle conservera certainement toujours, dans les calculs usuels, un usage préférentiel, comme il en est, par exemple, dans le cas des droitiers par rapport à celui des gauchers.

([1]) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 535.
([2]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 421.
([3]) O. Neugebauer, *Quellen und Studien zur Geschichte der Mathematik*, 4 B, 1937, p. 82-85 et § 61.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Phosphorescence moléculaire à la température de l'azote liquide. Structure de vibration de quelques dérivés aromatiques et hétérocycliques.* Note de MM. **Auguste Rousset**, **Robert Lochet** et **Jean-Louis Dubarry**.

Les solutions étendues de dérivés aromatiques ou hétérocycliques, rigidifiées à la température de l'azote liquide, éclairées par des radiations ultraviolettes, émettent une luminescence de longue durée dont la composition spectrale est spécifique de la molécule du soluté. G. N. Lewis et M. Kasha ([1]) ont publié la première étude systématique de cette luminescence (ou phosphorescence β) portant sur près de cent composés : ils en ont déduit l'énergie de l'état métastable qu'ils ont identifié avec un état triplet, mais sauf pour le benzène ils n'ont pas cherché à en interpréter la structure vibrationnelle à partir des fréquences Raman ou infrarouges ([2]).

Par contre, dans un Mémoire plus récent, R. C. Heckman ([3]) a interprété les spectres de phosphorescence des six composés hétérocycliques qu'il a étudiés. A la température de l'azote liquide les bandes de phosphorescence sont plus larges que les raies Raman et leur interprétation n'est pas immédiate car on y trouve non seulement les fréquences fondamentales mais aussi leurs harmoniques et des fréquences de combinaisons. Comme pratiquement n'interviennent que deux ou trois vibrations intramoléculaires, cette sélection permet dans certains cas de localiser le « triplet » dans la molécule. Enfin certains de ces spectres sont suffisamment spécifiques pour être utilisés dans l'analyse.

Nous avons construit un phosphoroscope efficace en utilisant la lampe à vapeur de mercure SP 500, dont le flux est fortement modulé et en commandant l'excitation et l'observation de la phosphorescence par un seul disque monté sur un moteur synchrone. Dans ces conditions, avec un spectrographe dont l'objectif de chambre est ouvert à $f/3$, nous obtenons des spectres de phosphorescence très complets en quelques minutes de pose (par exemple, 2 mn avec 3 cm^3 d'une solution de benzophénone à 10^{-3} g/cm^3). Nos enregistrements obtenus avec un microphotomètre linéaire en densité sont en général plus détaillés que ceux publiés par G. N. Lewis et M. Kasha ([1]) et par R. C. Heckman ([3]).

Naphtalène, phénanthrène, chrysène. — Les bandes très fines et très nombreuses (de 15 à 20) se répartissent en quatre groupes nettement séparés depuis la bande (0, 0) jusqu'à la limite de sensibilité de nos plaques dans le jaune. Avec le naphtalène on trouve la fréquence 1400 cm^{-1}, ses harmoniques et des combinaisons avec les fréquences 510 et surtout 760 cm^{-1}. Les raies Raman 760 et 1393 cm^{-1} sont intenses : on les rapporte à des déformations du noyau naphtalénique dans son plan. Dans le cas du phénanthrène on trouve les fréquences 405 cm^{-1} à l'intérieur des groupes et 1600 cm^{-1} d'un groupe à l'autre; dans le cas du chrysène on obtient de bonnes coïncidences avec les progressions 1436 et 1597 cm^{-1}. La largeur des bandes de phosphorescence et le nombre relativement élevé des fréquences Raman du noyau de ces composés permettent d'autres interprétations. Par contre, la richesse en bandes de ces spectres leur confère une spécificité comparable à celle des spectres Ramn ou infrarouges.

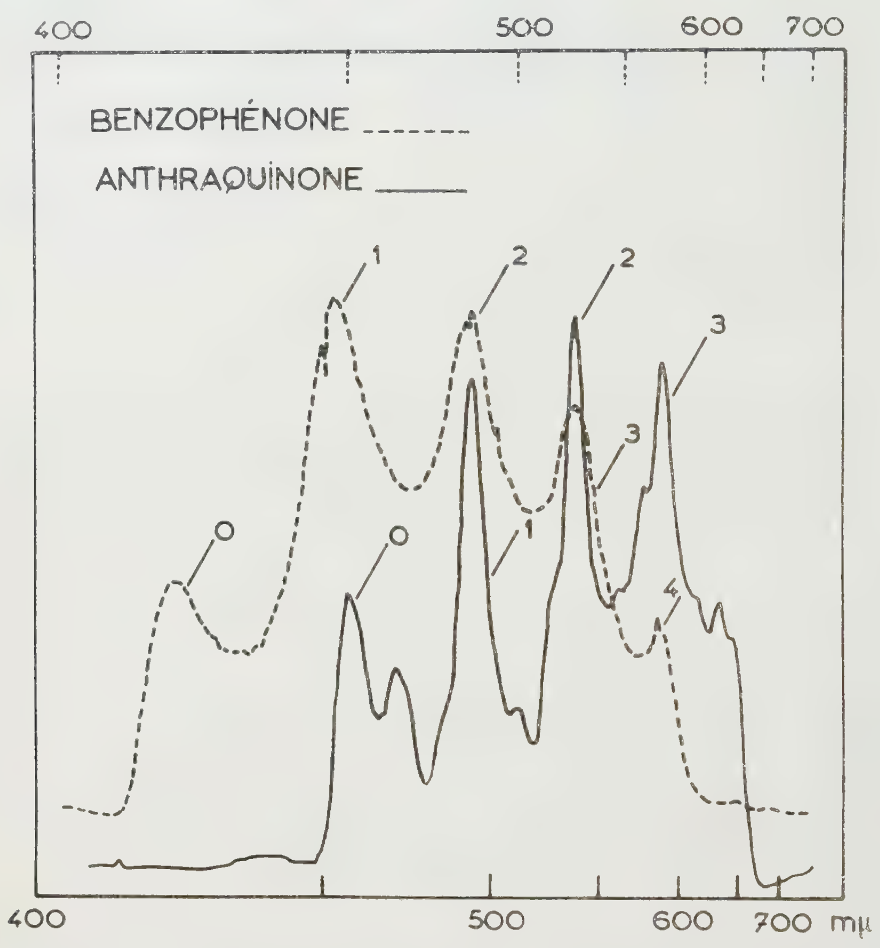
Anthracène. — La phosphorescence de l'anthracène est faible; une pose de 2 h nous a permis d'obtenir une bande fine en 6715 Å, à la limite de sensibilité de nos plaques photographiques : c'est sans doute le bord de la première des deux bandes 6 800 et 7 040 Å observées par G. N. Lewis et M. Kasha. Mais à mesure que la pose se prolonge il apparaît sur nos clichés les bandes de phosphorescence de l'anthraquinone 9-10 qui prend naissance par oxydation photochimique de l'anthracène.

Pyrène. — C'est le plus phosphorescent des composés que nous avons étudiés; les principales bandes du spectre très détaillé qui apparaît entre 5 435 et 6 480 Å sont des harmoniques ou des combinaisons des fortes bandes infrarouges 1100 et 1450 cm^{-1} ([4]).

On peut hésiter dans l'identification de la bande (0, 0) lorsque le spectre ne débute pas du côté violet par une très forte, sinon par la plus forte bande. Avec le pyrène la bande de plus courte longueur d'onde située en 5 110 Å est de très faible intensité. Nous l'avons adoptée comme bande (0, 0) car elle est à l'origine de la progression 1100 cm^{-1} qui comprend les plus fortes bandes.

Diphényle, fluorène, carbazol. — Nous avons rapproché ces dérivés

hétérocycliques du diphényle, comme l'a suggéré R. C. Heckman ([3]); en effet, les groupements CH^2 et NH ne participant pas à la résonance des noyaux benzéniques, on peut prévoir pour ces trois molécules des énergies comparables pour l'état fluorescent et l'état triplet. Pour le carbazol, la bande (o, o) très forte est en 4 090 Å, on peut donc identifier la bande (o, o) du fluorène avec une faible bande en 4 095 Å; mais on doit conclure que pour le diphényle la bande moyenne en 4 380 Å n'est que le second terme



de la progression 1589 cm^{-1} qui rend compte des fortes bandes de phosphorescence de ce composé. Il faut donc augmenter de 1600 cm^{-1} la valeur de l'énergie du niveau métastable calculée par G. N. Lewis et M. Kasha ([1]) qui ont adopté pour bande (o, o) du diphényle la raie observée en 4 380 Å. Notre spectre du fluorène quoique plus complet que celui de R. C. Heckman ([3]) peut également s'interpréter avec les harmoniques de 1611 cm^{-1} et leurs combinaisons avec 841 cm^{-1}. Il en est de même pour le carbazol dont le spectre complet s'interprète bien avec les fréquences Raman 774, 1313 et 1630 cm^{-1} utilisées par R. C. Heckman.

Indol. — La progression 1607 cm^{-1} (et ses combinaisons avec 758 cm^{-1}) suffit à expliquer les huit bandes de notre spectre avec la bande (0, 0) en 4 065 Å. Pour tous ces composés hétérocycliques, comme pour le diphényle, un fond continu intense accompagne les bandes ([6]).

Benzophénone, anthraquinone 9-10 (*fig.* 1). — Avec la benzophénone, on observe cinq bandes larges, équidistantes de 1595 cm^{-1}. Avec l'anthraquinone 9-10, la bande (0, 0) est décalée vers le rouge et les bandes sont beaucoup plus fines, mais les plus intenses forment encore la progression 1600 cm^{-1}. Ainsi la fréquence de valence du C=O, qu'on observe en 1653 cm^{-1} dans la benzophénone et en 1680 cm^{-1} dans l'anthraquinone, n'apparaît pas en phosphorescence alors que dans les deux cas ce groupement est à l'origine de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde qu'on utilise pour l'excitation (transition $n \rightarrow \pi^*$). Des résultats analogues ont été obtenus par V. Ermolaev et A. Terenin ([6]) sur des dérivés carboxylés du diphényle et du naphtalène : ces auteurs les ont interprétés par un transfert intramoléculaire de l'énergie d'excitation depuis l'état triplet du CO jusqu'à l'état triplet du squelette carboné. P. Pesteil et M. Barbaron ([7]) avaient déjà signalé qu'avec un cristal de benzophénone, les spectres de phosphorescence, « bleu » et « vert », obtenus respectivement à 290 et 14° K avaient des structures vibrationnelles différentes : à 290° K intervient la vibration 1660 du CO, à 14° K n'interviennent que les vibrations du benzène.

([1]) G. N. Lewis et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 2100.

([2]) Les spectres de luminescence des monocristaux à 20 et à 4° K formés de bandes très fines, conduisent à une interprétation plus sûre (P. Pesteil et A. Zmerli, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 1079). On trouvera dans cet important Mémoire les références de nombreuses Notes aux *Comptes rendus* de P. Pesteil et ses collaborateurs, Mme L. Pesteil, MM. M. Barbaron et A. Zmerli. Du point de vue technique, l'étude des solutions à la température de l'azote liquide est infiniment plus simple que celle des monocristaux à la température de l'hydrogène ou de l'hélium liquide.

([3]) R. C. Heckman, *J. Molecular Spectroscopy*, 2, 1958, p. 27.

([4]) C. G. Cannon et G. B. B. M. Sutherland, *Spectrochimica Acta*, 4, 1951, p. 373.

([5]) C'est pourquoi les enregistrements de ces spectres avec une échelle des ordonnées linéaire en transparence, publiés par R. C. Heckman (*J. Molecular Spectroscopy*, 2, 1958, p. 27) sont d'une part moins détaillés que nos enregistrements avec une échelle linéaire en densité et, d'autre part, exagèrent l'importance de la bande (0, 0) qui se place en dehors de ce fond continu.

([6]) V. Ermolaev et A. Terenin, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 699.

([7]) P. Pesteil et M. Barbaron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1789.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **Pierre Tardi**, un fascicule intitulé : *Guillaume Grandidier* (1873-1957);

par M. **Henri Humbert**, 1° un fascicule des *Notulæ systematicæ* qu'il dirige et qui contient son Mémoire : *Contributions à l'étude de la flore de Madagascar et des Comores ;* 2° *Flore du Sahara septentrional et central*, par Paul Ozenda, dont il a écrit la *Préface ;*

par M. **Pierre-Paul Grassé**, le fascicule XXXV de l' *Encyclopédie entomologique* contenant un Mémoire de Jean-A. Rioux intitulé :*Les culicides du « Midi » méditerranéen*, dont il a écrit la *Préface*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** :

Problèmes d'organisation et de fonctions chez les bactéries et les virus, publiés sous la direction de J.-André Thomas, par Jean Barraud, Nicole Dumas, Paul Giroud, Claude Hannoun, Paul Hauduroy, Pierre Lépine, André-Romain Prévot, Roger Vendrely.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Louis Gallien. *Problèmes et concepts de l'Embryologie expérimentale ;*

2° Ministry of Information and Broadcasting Government of India. *Nuclear explosions and their effects*. Foreword by Jawaharlal Nehru ;

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S., Institut astronomique de l'Université. B. V. Koukarkin, P. P. Parenago, You. I. Efremov, P. N. Kholopov. *Obchtchiï katalog peremennykh zvezd* (*Catalogue général des étoiles variables*). Tomes I et II ;

4° 60 *years of the Japan Society of mechanical engineers* (en langue japonaise);

5° Académie esthonienne des sciences. Société des naturalistes. *Ornitoloogiline Kogumik*, I.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Phénomènes de perturbation singulière.* Note (*) de Mlle **Denise Huet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à une Note antérieure [1]

Les notations sont celles de ([1]).

4. *Application aux semi-groupes.* — On prend

$$H = L^2(\Omega) \qquad \text{et} \qquad \mathcal{D}(\Omega) \subset V \subset W \subset L^2(\Omega);$$

V étant toujours supposé séparable. On se donne sur V (resp. W) une forme sesqui-linéaire elliptique ([2]) $a(u, v)$ [resp. $b(u, v)$] à laquelle est attaché l'opérateur A (resp. B). D'après Lions ([3]), à $\varepsilon A + B$ (resp. B) correspond un semi-groupe $t \to X_\varepsilon(t)$ [resp. $t \to X(t)$] représentation continue de $t \geq 0$ dans $\mathcal{L}_s(L^2; L^2)$ ([4]).

THÉORÈME 3. — *Si pour $f \in \mathcal{D}(\Omega)$, Af et Bf sont dans $\mathcal{D}(\Omega)$, et si V est dense dans W, alors quand $\varepsilon \to 0$, pour chaque $t \geq 0$, $X_\varepsilon(t) \to X(t)$ dans $\mathcal{L}_s(L^2, L^2)$; de plus pour $f \in \mathcal{D}(\Omega)$, $X_\varepsilon(t) f \to X(t) f$ dans W.*

On montre que pour chaque t, $X_\varepsilon(t)$ est un ensemble équicontinu de $\mathcal{L}(L^2, L^2)$; f étant alors donnée dans $\mathcal{D}(\Omega)$, posant $X_\varepsilon(t) f = u_\varepsilon(t)$ et $X(t) f = u(t)$, on se ramène au théorème 2.

Remarque 3. — Décomposons

$$a(u, v) = a_0(u, v) + a_1(u, v) \qquad \text{avec} \quad a_0(u, v) = \overline{a_0(v, u)}$$

[resp. $b(u, v) = b_0(u, v) + b_1(u, v)$, avec $b_0(u, v) = \overline{b_0(v, u)}$]. Si nous faisons l'hypothèse supplémentaire suivante : il existe deux constantes > 0, α et α_1 telles que

$$|\operatorname{Re} a_1(u, v)| \leq \alpha \, |u|_V \, |v|_0 \qquad \text{pour tout } u, v \in V$$

et

$$|\operatorname{Re} b_1(u, v)| \leq \alpha_1 \, |u|_W \, |v|_0 \qquad \text{pour tout } u, v \in W,$$

nous obtenons, par application du théorème 2′ :

THÉORÈME 3′. — *Si, pour $f \in \mathcal{D}(\Omega)$, Af et Bf sont dans V, et si V est dense dans W, alors quand $\varepsilon \to 0$, pour tout $t \geq 0$, $X_\varepsilon(t) \to X(t)$ dans $\mathcal{L}_s(L^2, L^2)$ et pour tout $f \in \mathcal{D}(\Omega)$ $X_\varepsilon(t) f \to X(t) f$ dans W.*

5. *Problèmes du deuxième ordre en t; perturbation singulière.* — Nous reprenons les notations du paragraphe 3 de ([1]). Nous dirons que $a(t; u, v)$ [resp. $b(t; u, v)$] vérifie l'hypothèse (5) [resp. (6)] si : $t \to a(t; u, v)$ [resp. $t \to b(t; u, v)$ est trois fois continûment différentiable]; alors pour tout $c > 0$, il existe des constantes positives $\alpha(c) = \alpha$, $\beta(c) = \beta$, $\gamma(c) = \gamma$ [resp. $\alpha_1(c) = \alpha_1$, $\beta_1(c) = \beta_1$, $\gamma_1(c) = \gamma_1$] telles que pour tout $t \in (0, c)$ et tout $u, v \in V$ (resp. tout $u, v \in W$) on ait

$$|a'(t; u, v)| \leq \alpha \, |u|_V \, |v|_V; \qquad |a''(t; u, v)| \leq \beta \, |u|_V \, |v|_V; \qquad |a'''(t; u, v)| \leq \gamma \, |u|_V \, |v|_V$$

[resp. $|b'(t; u, v)| \leq \alpha_1 \, |u|_W \, |v|_W$; $|b''(t; u, v)| \leq \beta_1 \, |u|_W \, |v|_W$; $|b'''(t; u, v)| \leq \gamma_1 \, |u|_W \, |v|_W$.]

THÉORÈME 4. — *Nous supposons que $a(t; u, v)$ [resp. $b(t; u, v)$] vérifie les hypothèses (2′) et (5) [resp. (4′) et (6).]*

Soit $h(t) \in C_2$ *avec* $h(0) \in V$. *Soit une famille* $h_\varepsilon(t) \in C_2$, $\varepsilon > 0$, *avec* $h_\varepsilon(0) \in V$ *pour tout* ε, *telle que*

a. pour tout $s > 0$, $h_\varepsilon \to h$ *dans* $L^2((0, s); H)$ *et* h''_ε *est borné dans* $L^2((0, s); H)$.

b. $h_\varepsilon(0) \to h(0)$ *dans* V;

c. $h'_\varepsilon(0) \to h'(0)$ *dans* H.

Soit $u_\varepsilon(t)$ [*resp.* $u(t)$] *la* ([5]) *solution une fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* V (*resp.* W), *deux fois continûment différentiable de* $t \geq 0$ *dans* H, *de*

$$(\varepsilon A(t) + B(t))u_\varepsilon(t) + \frac{d^2 u_\varepsilon(t)}{dt^2} = h_\varepsilon(t); \qquad u_\varepsilon(t) \in N_\varepsilon(t) \qquad \text{pour tout } t > 0;\ u_\varepsilon(0) = u'_\varepsilon(0) = 0$$

[*resp.* $B(t)u(t) + (d^2 u(t)/dt^2) = h(t)$; $u(t) \in N(t)$ *pour tout* $t > 0$; $u(0) = u'(0) = 0$.]

Alors, si V *est dense dans* W, *quand* $\varepsilon \to 0$, *pour chaque* $t > 0$, $u_\varepsilon(t) \to u(t)$ *dans* W *et* $u'_\varepsilon(t) \to u'(t)$ *dans* H, *et* $\sqrt{\varepsilon}\, u_\varepsilon(t) \to 0$ *dans* V.

6. *Généralisations.* — On obtiendrait des résultats analogues en considérant, pour le premier ordre des opérateurs de la forme

$$\varepsilon A(t) + B(t) + C(t)(d/dt),$$

où $C(t)$ est une famille convenable d'opérateurs de $\mathcal{L}(H, H)$ (espace des applications linéaires continues de H dans H) et pour le deuxième ordre, des opérateurs de la forme

$$\varepsilon A(t) + B(t) + C(t)(d/dt) + D(t)(d^2/dt^2),$$

où $C(t)$ et $D(t)$ sont des familles convenables d'opérateurs de $\mathcal{L}(H, H)$.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) D. Huet, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2373.

(2) $a(u, v)$ (par exemple) elliptique signifie qu'il existe des constantes λ et $\alpha > 0$, telles que $\operatorname{Re} a(u, u) + \lambda |u|_0^2 \geq \alpha |u|_V^2$ pour tout $u \in V$. Par suite $a(u, v)$ vérifie les hypothèses (1) et (2). De même $b(u, v)$ vérifie les hypothèses (3) et (4).

(3) Lions, *Thèse* (*Acta Math.*, 94, 1955).

(4) $\mathcal{L}_s(L^2, L^2)$ est l'espace des applications linéaires continues de L^2 dans L^2 muni de la topologie de la convergence simple.

(5) Pour les théorèmes d'existence et d'unicité *voir* Lions, *Technical report* 1, Kansas, cité dans (1) et aussi Trèves, *Thèse*, Paris, 1958. On utilise ici la démonstration de Lions.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Équation de Monge-Ampère à trois variables.* Note de M. **Maurice Turpin**, présentée par M. René Garnier.

Nous appelons *équation de Monge-Ampère à trois variables indépendantes* toute équation aux dérivées partielles du second ordre susceptible d'être

remplacée par un système différentiel extérieur de la forme

$$\omega = 0,$$
$$\theta_1 \wedge \theta_2 \wedge \theta_3 = 0.$$

où l'on pose $\omega \equiv dz - p_1 dx_1 - p_2 dx_2 - p_3 dx_3$, et où θ_1, θ_2, θ_3 désignent trois formes de Pfaff distinctes en dx_1, dx_2, dx_3, dp_1, dp_2, dp_3, dont les coefficients dépendent de x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3, z. Nous supposerons ces coefficients analytiques. M. Lepage a déjà obtenu des résultats importants en appliquant à ces équations les méthodes du calcul différentiel extérieur. Nous suivrons la même voie, autant que possible. Parmi les résultats obtenus, retenons les suivants :

A. *Théorème d'existence, déduit de la théorie de E. Cartan sur les systèmes en involution.* — Soit une équation de Monge-Ampère, remplacée par le système

$$\omega \equiv dx_7 - x_4\, dx_1 - x_5\, dx_2 - x_6\, dx_3 \equiv B^i\, dx_i = 0,$$
$$\theta \equiv a_1^\alpha a_2^\beta a_3^\gamma\, dx_\alpha \wedge dx_\beta \wedge dx_\gamma \equiv \frac{1}{6} B^{\alpha\beta\gamma}\, dx_\alpha \wedge dx_\beta \wedge dx_\gamma = 0.$$

(Coefficients $B^{\alpha\beta\gamma}$ antisymétriques; tout indice latin $= 1, \ldots, 7$; tout indice grec $= 1, \ldots, 6$; nous adoptons la convention d'Einstein).

Posons

$$d\omega \equiv \frac{1}{2} B^{\alpha\beta}\, dx_\alpha \wedge dx_\beta \qquad \text{(coefficients antisymétriques)}.$$

a. On dira que *trois séries de nombres* (x_i^0, u_i^0, v_i^0) *définissent un élément intégral régulier à deux dimensions* d'origine (x_i^0) et de coordonnées (u_i^0, v_i^0) si, et seulement si :

α. les coefficients a_1^α, a_2^β, a_3^γ sont holomorphes dans le domaine de (x_1^0);

β. Le système $B^i u_i = 0$, $B^i v_i = 0$, $B^{\alpha\beta} u_\alpha v_\beta = 0$ est vérifié pour $x_i = x_i^0$, $u_i = u_i^0$, $v_i = v_i^0$;

γ. Le déterminant des coefficients de dx_4, dx_5, dx_6, dx_7 dans le système : $B^i dx_i = 0$, $B^{\alpha\beta} u_\alpha dx_\beta = 0$, $B^{\alpha\beta} v_\alpha dx_\beta = 0$, $B^{\alpha\beta\gamma} u_\alpha v_\beta dx_\gamma = 0$ est différent de zéro pour : $x_i = x_i^0$, $u_i = u_i^0$, $v_i = v_i^0$.

Le point (x_i^0) est dit alors un *point régulier*. Pour qu'un point soit régulier, il faut qu'il soit l'origine d'un élément intégral régulier à deux dimensions.

b. Nous appellerons *variété intégrale à deux dimensions*, V_2, toute solution de l'équation $\omega = 0$, dans laquelle on considère comme variables indépendantes deux seulement des variables x_1, x_2, x_3. Ainsi une variété intégrale V_2 est définie par des relations $x_i = f_i(u, v)$ où l'on a $(u, v) = (x_1, x_2)$ ou (x_2, x_3) ou (x_3, x_1).

c. On dira que la variété intégrale à deux dimensions V_2, passant au point régulier (x_i^0), correspondant aux valeurs $u = u_0$, $v = v_0$ y est *régulière* si, en posant

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial u}\right)_{0,0} = u_i^0, \qquad \left(\frac{\partial f_i}{\partial v}\right)_{0,0} = v_i^0$$

(dérivées partielles calculées pour $u=u_0$, $v=v_0$), l'élément intégral à deux dimensions défini par x_i^0, u_i^0, v_i^0 est régulier. Le théorème d'existence annoncé est le suivant :

Soit V_2 une variété intégrale analytique à deux dimensions, passant par le point régulier (x_i^0), régulière en ce point, et située sur l'une des variétés $x_1=x_1^0$, $x_2=x_2^0$ ou $x_3=x_3^0$.

Il existe alors une variété intégrale analytique à trois dimensions, et une seule, V_3, passant par le point (x_i^0) et contenant V_2. L'ensemble des variétés intégrales analytiques à trois dimensions passant par un point régulier dépend de deux fonctions arbitraires de deux arguments.

B. *Théorème sur les systèmes caractéristiques.* — Si l'un des systèmes caractéristiques admet trois intégrales premières distinctes, deux à deux en involution, il en admet quatre, et les systèmes caractéristiques sont confondus.

C. *Théorème permettant d'achever l'intégration, dans certains cas.* — Si les systèmes caractéristiques sont distincts, et si l'on connaît cinq fonctions distinctes, $u_1, \ldots, u_5$ des mêmes variables x_1, x_2, x_3, x_i, $x_j (i, j = 4,5$ ou $5,6$ ou $6,4)$, telles que u_1, u_2, u_3 soient des intégrales premières de l'un des systèmes caractéristiques, u_1, u_4, u_5 des intégrales premières de l'autre, le déterminant

$$\frac{D(u_1, u_2, u_4)}{D(x_1, x_2, x_3)}$$

n'étant pas nul identiquement, on peut obtenir la solution générale de l'équation de Monge-Ampère au moyen de deux quadratures.

Exemple. — On peut intégrer par cette méthode l'équation

$$p_{11}p_{22}-p_{12}^2+Ap_{11}-2Bp_{12}+Cp_{22}+AC-B^2+D^2=0$$

où A, B, C, D désignent des constantes.

(1) E. Cartan, *Bull. Soc. math.*, **39**, 1911, fasc. 4, p. 352 à 442.

(2) E. Goursat, *Bull. Soc. math. Fr.*, **27**, 1899, p. 1-34.

(3) Th. Lepage, A. *Équation du second ordre et transformations symplectiques*, Masson, Paris, 1954, p. 79-104, (*Colloque de Louvain*, 1953); B. *Sur une classe d'équations non linéaires du second ordre* (*Colloques du C. N. R. S.*, Nancy, 1956), p. 111.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une méthode purement optique pour la mesure des modules d'élasticité* E *et de cisaillement* G *des corps isotropes transparents.* Note (*) de M. **Marzio Martinola**, présentée par M. Joseph Pérès.

Cette méthode consiste à mesurer les variations absolues de marche de rayons lumineux traversant une éprouvette soumise successivement à la flexion et à la torsion. En évaluant en outre le rapport du coefficient de Poisson ν au module d'élasticité E par une méthode précédemment décrite et en appliquant la théorie des erreurs de Gauss, on peut déterminer E, G et ν à 1 ou 2/1000e près.

Soit une lame plan-parallèle, d'épaisseur e, faite d'une matière transparente, d'indice n. Supposons qu'un rayon lumineux monochromatique s la traverse d'abord orthogonalement. Désignons par A, B deux points fixes de l'espace, situés sur le support de ce rayon, de part et d'autre de la lame. Faisons ensuite tourner cette dernière d'un petit angle α autour d'un axe parallèle à ses faces. Le chemin optique de la portion du rayon comprise entre les deux plans parallèles, passant respectivement par A, B et perpendiculaires au segment $\overline{AB}$, subira une variation Δ donnée par la formule connue suivante, utilisée d'habitude sous une forme différente

$$(1) \qquad \Delta = \left\{ \frac{1}{\cos\beta} [n - \cos(\alpha - \beta)] - n + 1 \right\} e,$$

où β désigne l'angle de réfraction. On en tire, en tenant compte de la relation $\sin\alpha = n \sin\beta$:

$$(2) \qquad \cos\alpha = 1 - \frac{\Delta\left(n + \dfrac{\Delta}{2e}\right)}{e(n-1) + \Delta}.$$

Pour de petites valeurs de α, nous pouvons poser : $\cos\alpha = 1 - (\alpha^2/2)$ et la formule (2) devient

$$(3) \qquad \alpha = \sqrt{\frac{2\Delta\left(n + \dfrac{\Delta}{2e}\right)}{e(n-1) + \Delta}}.$$

L'application de cette dernière relation à des éprouvettes convenablement choisies permet de déterminer successivement E *et* G. Considérons en effet d'abord une éprouvette prismatique, de section rectangulaire, prélevée dans la matière à étudier et appuyée à ses deux extrémités (*fig.* 1). Introduisons le système d'axes $Oxyz$ et supposons qu'un rayon lumineux monochromatique polarisé s, parallèle à z, traverse l'éprouvette en vibrant parallèlement à y. Si l'on applique à égale distance a des appuis deux forces P parallèles à z, de même grandeur et de même sens, la partie du prisme située entre ces deux forces est sous l'action d'un moment de flexion constant $M = Pa$. La transformée de l'axe est donc un arc de cercle et la section droite d'abscisse x contenant primitivement le rayon s tourne d'un angle $\alpha = Mx/EJ$, E étant le module d'élasticité et J le moment d'inertie $he^3/12$.

En introduisant cette valeur de α dans (3) et résolvant par rapport à E, on obtient, pour le module d'élasticité, la formule

$$(4) \qquad E = \frac{Mx}{J} \sqrt{\frac{e(n-1) + \Delta}{2\Delta\left(n + \dfrac{\Delta}{2e}\right)}}.$$

Pour déterminer G, on utilise la même éprouvette ou une éprouvette analogue, mais encastrée à une extrémité et supportant à l'extrémité libre un couple

de torsion M_t (*fig.* 2). La section droite d'abscisse x contenant le rayon s tourne autour de l'axe x d'un angle α, donné par la formule connue

$$\alpha = \frac{k M_t x}{12 G J_1}, \qquad \text{où} \quad k = 3\left[1 - \frac{192}{\pi^5}\frac{h}{e}\sum_{m=1,3,\ldots}^{\infty}\frac{1}{m^5}\operatorname{tgh}\left(\frac{m\pi e}{2h}\right)\right]^{-1} \qquad \text{et} \qquad J_1 = \frac{eh^3}{12}.$$

Cette valeur de α, introduite dans (3), donne pour le module de cisaillement :

$$G = \frac{k M_t x}{12 J_1}\sqrt{\frac{e(n-1)+\Delta}{2\Delta\left(n+\frac{\Delta}{2e}\right)}}. \tag{5}$$

En définitive, les mesures de E, G sont ramenées à celles des grandeurs P, a, M_t, x, e, h, n et Δ. Or, à l'aide de méthodes courantes, P, a, M_t, x peuvent être facilement déterminés à 1 ou 2/1000e près et e, h, n à moins de 1 °/$_{00}$. Un

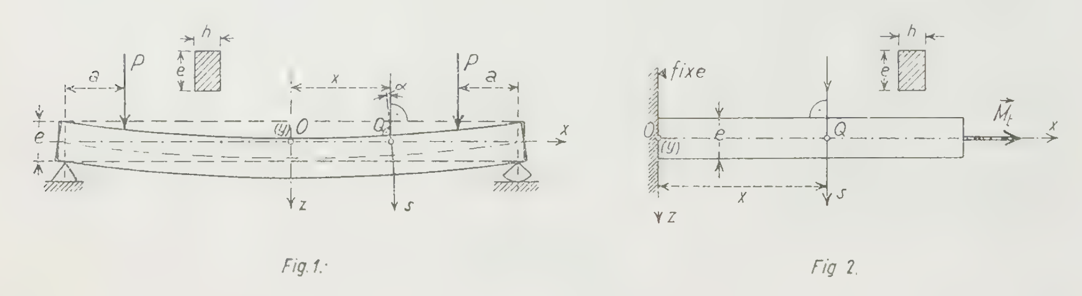


Fig. 1. Fig. 2.

interféromètre permet d'autre part de mesurer Δ à 1 % près. Mais comme Δ figure sous une racine carrée dans les formules (4), (5), circonstance favorable à la précision des résultats, les erreurs moyennes de E et G obtenues sans répétition des observations sont en définitive inférieures à 1 %.

On réalise une plus grande précision en faisant les mesures dans différentes sections x et pour diverses valeurs de P, M_t, puis en calculant les valeurs les plus probables de E et G à l'aide de la *méthode des moindres carrés de Gauss*, ce qui offre de plus l'avantage de donner également les erreurs moyennes des résultats.

En évaluant en outre le rapport du coefficient de Poisson ν au module E par une méthode précédemment décrite ([1]), on peut encore considérablement améliorer les valeurs de E et G, grâce à la relation $G = E/2(1+\nu)$, et déterminer finalement E, G, ν à 1 ou 2/1000e près ([2]).

Nous avons appliqué cette méthode à l'*araldite* B, fournie par la S. A. Ciba, à Bâle. La grandeur Δ a été mesurée à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zehnder, en utilisant la lumière verte de l'arc du mercure ($\lambda = 0{,}5461\ \mu$). On a trouvé

$$E = 324{,}7 \pm 0{,}4\ \text{kg/mm}^2, \qquad G = 117{,}0 \pm 0{,}1\ \text{kg/mm}^2, \qquad \nu = 0{,}3877 \pm 0{,}0007.$$

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Voir* H. Favre et M. Martinola, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 50.

(1) La présente étude, faite dans le Laboratoire de Photoélasticité de l'École polytechnique fédérale de Zurich, fera l'objet d'un mémoire détaillé qui paraîtra dans les Publications de ce laboratoire.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'élimination des tensions secondaires engendrées par de grandes déformations en photoélasticité tridimensionnelle.* Note (*) de M. **Walter Schumann**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les matières utilisées en photoélasticité tridimensionnelle pour déterminer la répartition des tensions accusent une assez faible biréfringence accidentelle. Elles doivent donc subir de grandes déformations si l'on veut obtenir des effets optiques suffisants. Le but de cette étude est de montrer comment il est possible d'éliminer les tensions secondaires engendrées par ces déformations.

Pour évaluer les tensions dans un solide, on utilise le plus souvent, en photoélasticité tridimensionnelle, la *méthode du figeage des contraintes*, basée sur une propriété que possèdent certaines résines artificielles. A une température élevée, en chargeant un modèle fait d'une telle matière, on obtient des déformations et une biréfringence qui restent « figées » dans la pièce après refroidissement, même si l'on supprime les forces extérieures. En découpant ensuite le corps en lames minces, on peut étudier chacune d'elles par les procédés connus de la photoélasticité bidimensionnelle et déterminer ainsi les tensions.

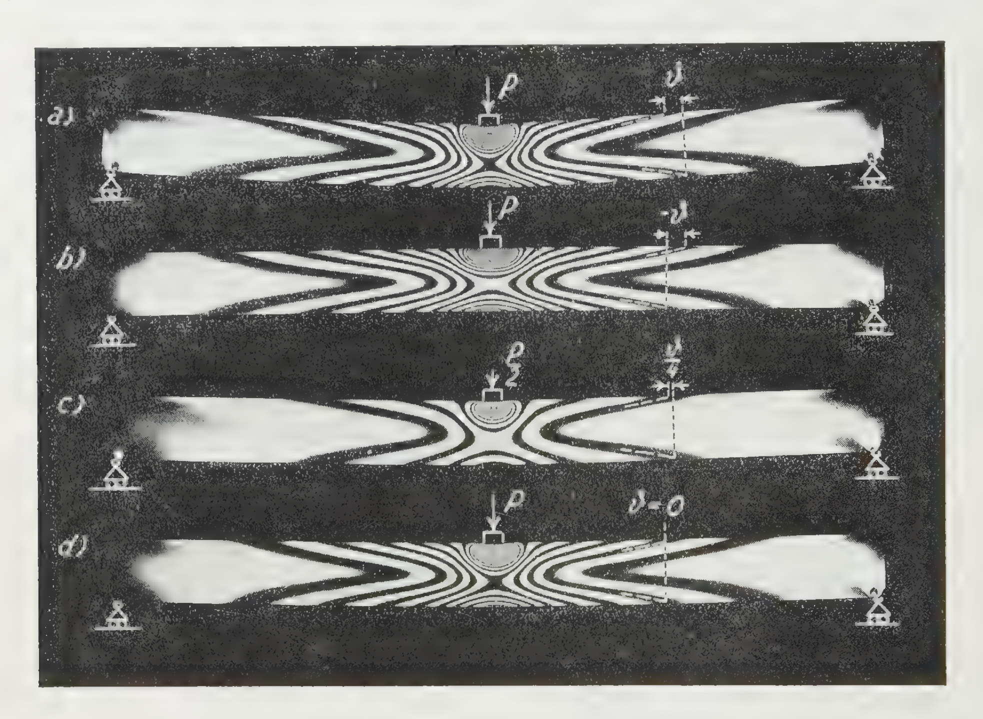
Un désavantage de cette méthode est que les résines en question deviennent peu biréfringentes, lorsqu'on les soumet à l'action de forces. D'autre part, comme il existe toujours dans un modèle une certaine biréfringence latente et que le poids propre joue un rôle perturbateur non négligeable, il est nécessaire d'avoir une biréfringence accidentelle notable. Or, un tel effet optique ne peut être obtenu ici que par de grandes déformations, engendrant presque toujours des tensions secondaires. La figure *a*, par exemple, montre les lignes isochromes d'une lame méridienne découpée dans une plaque circulaire fortement fléchie, reposant le long de son pourtour et supportant au centre une force P. Dans les domaines éloignés du centre et des appuis, les isochromes devraient être symétriques par rapport au feuillet moyen, en vertu de la théorie de Kirchhoff. La figure *a* révèle par contre un décalage ϑ des deux extrémités d'une isochrome, dû aux tensions secondaires engendrées par l'étirage du feuillet moyen. *Nous proposons d'utiliser l'un des procédés généraux suivants pour éliminer de telles tensions parasites.*

Considérons un point A du corps, où nous voulons déterminer une composante de tension σ quelconque, dépendant d'une force extérieure P. Si la matière est élastiquement déformable, on peut poser

$$\sigma(P) = a_1 P + a_2 P^2 + \ldots, \qquad (1)$$

où $a_1 P = \sigma_0$ désigne la tension sans effet secondaire cherchée, donc la tension qui existerait si les déformations étaient très petites. Soit maintenant un autre corps, ayant en principe la même forme que le précédent, mais accusant des déformations initiales égales à celles qu'aurait le premier corps sous la charge $-$P. Au point correspondant à A, la tension produite en appliquant la force P sur le modèle sera

$$\sigma^*(P) = a_1 P - a_2 P^2 + \ldots \tag{2}$$



La figure *b* par exemple montre les isochromes d'une lame méridienne découpée dans une plaque circulaire avec déformation initiale correspondant à la charge $-$P. Sous l'action de la force P, cette plaque n'accuse pas de déformation finale, conformément à une loi énoncée par L. Föppl [1], mais le décalage $-\vartheta$ des isochromes est sensiblement égal et de signe contraire à celui de la première plaque. En négligeant les termes d'ordres supérieurs au second, on déduit de (1) et (2) :

$$\sigma_0(P) = a_1 P = \frac{1}{2}[\sigma(P) + \sigma^*(P)]. \tag{3}$$

En mesurant σ et σ^*, on obtient ainsi la valeur cherchée σ_0.

On peut aussi construire un modèle avec une déformation initiale correspondant à un état de charge $-P/2$. En appliquant ensuite sur ce corps la force P, on élimine directement les tensions secondaires, comme le montre l'exemple de la figure *d*, où $\vartheta = 0$. Dans ce cas, pour obtenir la forme initiale,

il faut d'abord charger un modèle préliminaire avec la force — P/2 et mesurer les déformations. S'il s'avère difficile d'appliquer une telle force, on peut également charger le modèle avec la force + P/2 et considérer, à la place de chaque point du contour du corps ainsi déformé, le point symétrique de ce point par rapport à celui correspondant du corps non déformé. Ainsi, la plaque de la figure *c* a permis de déterminer la forme initiale de la plaque de la figure *d*.

Si l'on veut éviter la construction toujours délicate d'un modèle accusant des déformations initiales données, les effets secondaires peuvent encore être éliminés d'une autre manière. Dans un modèle ordinaire, soumis à la force P/2, on a en vertu de (1) :

$$\sigma\left(\frac{P}{2}\right) = a_1 \frac{P}{2} + a_2 \frac{P^2}{4} + \ldots. \tag{4}$$

En éliminant a_2 entre (1) et (4) et en remplaçant $a_1 P$ par σ_0, on obtient la valeur cherchée

$$\sigma_0(P) = 4\sigma\left(\frac{P}{2}\right) - \sigma(P), \tag{5}$$

qui a ici le sens d'une extrapolation des valeurs mesurées $\sigma(P/2)$ et $\sigma(P)$.

Les méthodes d'élimination décrites ont été vérifiées par diverses expériences (2).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) L. Föppl, *Sitzungsber. Bayer. Akad. der Wissenschaften*, Math.-nat. Kl., n° 4, 1953.

(2) Un compte rendu détaillé des résultats de ces expériences paraîtra dans les Publications du Laboratoire de photoélasticité de l'École Polytechnique fédérale de Zurich.

RELATIVITÉ. — *De la trajectoire d'une particule d'épreuve sans spin dans le champ gravitationnel d'une masse douée de spin*. Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Suite du développement de notre théorie de l'effet gravitationnel de spin (1), (2).

1. *Remarque sur la définition générale de la force finie en Relativité*. — Nous avons montré (3), (4) que la définition covariante de la force finie qui s'impose en Dynamique relativiste du point matériel sans spin et de masse propre m_0 constante est un tenseur antisymétrique du second rang F^{ij}, la loi du mouvement étant alors ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; les dérivées sont prises par rapport au temps propre τ)

$$p'^i \equiv m_0 V'^i = F^{ij} V_j, \qquad V_j \equiv x'_j, \qquad V_i V^i = -c^2. \tag{1}$$

On peut remarquer que l'effet « absolu » de la force par unité de masse propre, $F^{\overset{ij}{\vee}}/m_0$, est formellement identique à l'effet « relatif » d'une rotation instantanée $\Omega^{\overset{ij}{\vee}} \equiv G'^{\overset{ij}{\vee}}$ du quadrèdre lorentzien, les trois $\Omega^{\overset{u4}{\vee}}$ ($u, v, w = 1, 2, 3$) représentant un « changement de vitesse » du repère générateur d'un effet inertial ordinaire, et les trois $\Omega^{\overset{uv}{\vee}}$ une « vitesse angulaire spatiale » génératrice d'un effet inertial de Coriolis. Cette remarque rend très imagée l'expression du principe de d'Alembert en Relativité restreinte.

Dans la théorie que nous proposons d'un hypothétique effet gravitationnel de spin ([1]), ([2]), il apparaît un « champ gravitationnel de spin » $G'^{\overset{ij}{\vee}} = F^{\overset{ij}{\vee}}/m_0$ qui est « équivalent » à un champ de rotations du quadrèdre lorentzien.

2. *Notre loi du mouvement d'une particule d'épreuve sans spin dans le champ d'une masse grave douée de spin est* ([2])

$$(2) \qquad V^{i} \quad (G'^{ij}) V_j.$$

Dans l'hypothèse, physiquement importante, où $G^{\overset{ij}{\vee}}$ reste petit et assimilable à un infiniment petit du premier ordre, cette équation se récrit

$$(3) \qquad W^i = G^{\overset{ij}{\vee}} V_j,$$

où V_j désigne la « vitesse à l'infini amont » de la particule, en une région de l'espace-temps où $G^{\overset{ij}{\vee}}(x)$ est supposé nul : nous avons fait remarquer ([1]) qu'alors la « vitesse transversale » W^i joue un rôle analogue à la « vitesse induite » des aérodynamiciens, et

$$(4) \qquad U^i = V^i + W^i$$

un rôle analogue à leur « vitesse résultante ».

3. *A l'approximation quasi minkowskienne, les parties antisymétriques* $\varphi_{ij} \equiv g_{\underset{\vee}{ij}}$ *et* $f^{ij} \equiv g^{\overset{ij}{\vee}}$ *du tenseur fondamental de la géométrie à connexion affine se comportent comme les composantes co- et contrevariantes d'un tenseur minkowskien :* c'est ce qui ressort des formules de Mme Tonnelat ([5]) si l'on note que, dès que les $g_{ij} - \eta_{ij}$ ... et les $g_{\underset{\vee}{ij}}$ ... sont assimilés à des infiniment petits du premier ordre, les déterminants $\varphi \equiv |\varphi_{ij}|$ et $1/f \equiv |f^{ij}|$ sont nuls à l'ordre zéro, les quotients de déterminants γ/g et $g/h \simeq 1$ à cet ordre, et les $\gamma_{ij} \equiv g_{\underset{-}{ij}}$ et $h^{ij} \equiv g^{\overset{ij}{-}}$ équivalents au tenseur métrique η_{ij}, η^{ij} de Minkowski. Les formules de Mme Tonnelat ([5]) se récrivent alors

$$(5) \qquad f^{ij} \simeq \eta^{ik} \eta^{jl} \varphi_{kl}, \qquad \varphi_{ij} \simeq \eta_{ik} \eta_{jl} f^{kl}, \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

4. *Dans l'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin, où les deux indices du tenseur inertial asymétrique* T_{ij} *jouent physiquement des rôles différents, il semble*

inévitable que les deux indices du tenseur fondamental g_{ij} joueront également des rôles physiques différents.

Postulons qu'une élévation d'indice par le g^{ij} asymétrique sera physiquement interprétable. Il est nécessaire alors de *définir* sur quel indice se fera la sommation : disons que ce sera le second. Alors, il est nécessaire que l'abaissement d'indice par le g_{ij} se fasse avec sommation sur le premier indice :

$$x^i = g^{ij} x_j, \qquad x_i = g_{ji} x^j; \tag{6}$$

en effet, du fait des relations fondamentales

$$g^{ik} g_{il} = g^{ki} g_{li} = \delta^k_l, \tag{7}$$

c'est ainsi seulement que le produit des deux opérations (6) donnera la transformation identique.

A l'approximation quasi minkowskienne, le fait précédent est en relation étroite avec l'inversion d'une rotation infinitésimale. En effet, puisqu'à cette approximation $G_{ij} \equiv g_{ij}$, $G^{ij} \equiv g^{\overset{ij}{\vee}}$ se comporte comme un tenseur minkowskien, à *un* vecteur de la « métrique asymétrique » g_{ij}, g^{ij} correspondront *deux* vecteurs minkowskiens, savoir U_i et V_i tels que

$$U^i = (\delta^{ij} + G^{ij}) V_j, \qquad V_i = (\delta_{ij} - G_{ij}) U^j; \tag{8}$$

mais, au premier ordre,

$$(\delta^{ij} + G^{ij})(\delta_{jk} - G_{jk}) = \delta^i_k, \qquad \text{C. Q. F. D.} \tag{9}$$

5. Du fait qu'un quadrivecteur de la « métrique asymétrique » (au sens précédemment dit) possède, à l'approximation quasi minkowskienne, *deux* images U^i et V^i dans l'espace-temps de Minkowski, il semble très naturel de postuler : A. *Une loi d'extrémum sur les lignes de l'un des deux champs, disons* U^i (et en particulier la loi $U^i = \text{Cte}$ à l'approximation quasi minkowskienne); B. *L'interprétation de l'autre champ,* V^i, *comme celui des quadrivitesses cinématiquement observables.* Ces deux postulats s'inspirent manifestement de la mécanique analytique du point électriquement chargé, où l'on a une loi d'action stationnaire pour le champ de l'impulsion-énergie totale P^i et où la transformation $p^i = P^i - QA^i$ permet de passer de P^i à la quadrivitesse $V^i = p^i/m_0$.

Or, *le postulat* A. *équivaut à la conclusion de D. W. Sciama* (6), savoir que la trajectoire est une géodésique de la métrique riemannienne $h^{ij} \equiv g^{\underset{-}{ij}}$; et *le postulat* B. *équivaut alors à la loi du mouvement observable que nous avons proposée* (1) (2).

Remarquons bien que si un quadrivecteur u_i est tel qu'on ait au sens (6) $u_i u^i = -c^2$, ses deux images U^i et V^i dans les métriques riemanniennes (h) et (γ) sont l'une et l'autre du genre temps.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 237 et 516.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1092. Nous avons aujourd'hui changé le signe du G^{ij}, G_{ij} de cette Note et des deux précédentes.

(3) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 743.

(4) *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, Masson, 1949, p. 103.

(5) *La théorie du champ unifié d'Einstein*, Paris, Gauthier-Villars, 1955, équ. (1.18 *a*) et (1.19 *a*), p. 15; nos notations sont, aux indices près, celles de Mme Tonnelat.

(6) *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 79-80.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'espace de parité du champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Takehiko Takabayasi**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Comme on le sait, le champ de neutrino à 4-composantes, qui satisfait au

$$\gamma_\mu \partial_\mu \psi = 0, \tag{1}$$

est invariant par la transformation

$$\psi \to \psi' = \zeta \gamma_5 \psi \qquad (|\zeta| = 1), \tag{2}$$

ce que nous appelons « conjugaison de parité », comme il altère la parité intrinsèque de ψ (tout en conservant sa « chiralité »). Cette symétrie assure la disparition de la masse propre du neutrino.

L'équation (1) est invariante par la transformation plus générale

$$\psi' = e^{i\alpha\gamma_5}\psi, \tag{3}$$

ce qui signifie la rotation dans l'espace de parité à 2-dimensions (1), comme on peut réexprimer (3) dans la forme

$$\begin{pmatrix} \psi' \\ i\gamma_5\psi' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi \\ i\gamma_5\psi \end{pmatrix}. \tag{4}$$

L'objet de cette Note est de signaler qu'une situation analogue à celle ci-dessus subsiste pour le *champ de Maxwell.*

Le champ libre de Maxwell se représente par le tenseur électromagnétique $F_{\mu\nu} = - F_{\nu\mu}$, qui satisfait aux

$$\varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda}\, \partial_\nu F_{\varkappa\lambda} = 0, \tag{5}$$

$$\partial_\nu F_{\mu\nu} = 0. \tag{6}$$

$F_{\mu\nu}$ est un tenseur réel, comme (2)

$$\begin{cases} F_{ij} = H_k = \text{réel}, & (ijk) \sim (123); \\ F_{k4} = - iE_k = \text{imaginaire pur}. \end{cases} \tag{7}$$

Considérons maintenant la transformation qui altère $F_{\mu\nu}$ en son dual $\hat{F}_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} \to F'_{\mu\nu} = \hat{F}_{\mu\nu} \equiv \eta \frac{i}{2} \varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda} F_{\varkappa\lambda}, \qquad (\eta = \pm 1) \tag{8}$$

$\hat{F}_{\mu\nu}$ étant encore un tenseur réel :

(9) $$\hat{F}_{ij} = \eta E_k, \qquad (ijk) \sim (123); \qquad \hat{F}_{k4} = i\eta H_k.$$

Évidemment $F_{\mu\nu}$ et $\hat{F}_{\mu\nu}$ ont différentes propriétés de transformation pour le renversement d'espace ($F_{\mu\nu}$ est tenseur vrai tandis que $\hat{F}_{\mu\nu}$ est pseudotenseur), et donc (8) représente *la conjugaison de parité intrinsèque pour le champ électromagnétique* [3]. La transformation (8) échange les équations (5) et (6), et donc l'ensemble des équations du champ reste invariant.

Il est à remarquer que la *conjugaison de charge* pour le champ électromagnétique est réalisée par la répétition des transformations (8), puisqu'alors

(10) $$F_{\mu\nu} \to \hat{\hat{F}}_{\mu\nu} = -F_{\mu\nu}.$$

2. Ensuite, correspondant à (3) pour le cas de spineur, nous pouvons considérer la généralisation de la conjugaison de parité (8) tel que

(11) $$F_{\mu\nu} \to F'_{\mu\nu} = a F_{\mu\nu} + b \hat{F}_{\mu\nu},$$

où a et b doivent être réels et au surplus nous imposons la condition

(12) $$a^2 + b^2 = 1.$$

Les équations de champ sont encore invariantes par (11). (12) est requise pour que le tenseur d'impulsion-énergie

(13) $$T_{\mu\nu} = F_{\mu\rho} F_{\nu\rho} - \frac{1}{4} \delta_{\mu\nu} F^2_{\rho\sigma}$$

reste aussi invariant [4]. Ceci est vérifié en utilisant des formules [5] :

(14) $$\begin{cases} \hat{F}_{\mu\rho} \hat{F}_{\nu\rho} = F_{\mu\rho} F_{\nu\rho} - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} F^2_{\rho\sigma}, \\ F_{\mu\rho} \hat{F}_{\nu\rho} = \frac{1}{4} \delta_{\mu\nu} F_{\rho\sigma} \hat{F}_{\rho\sigma}. \end{cases}$$

La transformation (11) avec (12) est récrite :

(15) $$F'_{\mu\nu} = \cos\lambda \,.\, F_{\mu\nu} + \frac{i}{2} \eta \sin\lambda \,.\, \varepsilon_{\mu\nu\kappa\lambda} F_{\kappa\lambda},$$

λ signifiant l'angle de rotation dans l'espace de parité.

3. Pour exprimer la transformation (11) dans la forme plus analogue à (3), nous prenons la représentation du champ de Maxwell en termes du tenseur « self-dual ». Ceci est défini par

(16) $$\overline{F}_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} + i \hat{F}_{\mu\nu},$$

et satisfait aux équations de la même forme que l'original :

(17) $$\varepsilon_{\mu\nu\kappa\lambda} \partial_\nu \overline{F}_{\kappa\lambda} = 0, \qquad \partial_\nu \overline{F}_{\mu\nu} = 0.$$

Désignant là trois (*complexes*) composants indépendants de $\overline{F}_{\mu\nu}$ comme

(18) $$\overline{F}_{ij} = -\eta \overline{F}_{k4} = H_k + i\eta E_k \equiv \varphi_k, \qquad (ijk) \sim (123)$$

(17) se réexprime comme [6]

(19) $$\begin{cases} i\eta\, \partial_0 \varphi_i + \varepsilon_{ijk}\, \partial_j \varphi_k = 0, & \left(\partial_0 \equiv \dfrac{\partial}{c\, \partial t}\right), \\ \partial_k \varphi_k = 0. \end{cases}$$

Celles-ci sont évidemment invariantes par

(20) $$\varphi_k \to e^{-i\lambda} \varphi_k.$$

D'autre part notre transformation précédente (15) correspond à celle de $\overline{F}_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} \to e^{-i\lambda}\, \overline{F}_{\mu\nu},$$

ce qui est identique à (20). Ainsi dans ce formalisme l'invariance dans l'espace de parité s'exprime comme l'invariance de jauge.

4. La symétrie dans l'espace de parité exprimée plus haut assure la disparition de la masse propre du photon, de même que pour le cas du neutrino. En effet le champ vectoriel à masse non-nulle (le méson vectoriel), qui satisfait aux [7] :

(I) $$(\square - \mu^2)\, \varphi_\mu = 0, \qquad \partial_\mu \varphi_\mu = 0,$$

manque d'une telle propriété de symétrie. Pour s'en rendre compte il est tout d'abord nécessaire de représenter ce champ dans les termes d'un tenseur antisymétrique *seul*. Réellement les équations (I) sont équivalentes, pourvu que $\mu \neq 0$, à l'ensemble des équations pour un tenseur $f_{\mu\nu} = -f_{\nu\mu}$:

(II$_a$) $$\varepsilon_{\mu\nu\varkappa\lambda}\, \partial_\nu f_{\varkappa\lambda} = 0,$$

(II$_b$) $$(\square - \mu^2)\, f_{\mu\nu} = 0.$$

Cette équivalence est vérifiée par l'intermédiaire d'une encore autre représentation du même champ :

(III) $$f_{\mu\nu} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu, \qquad \partial_\nu f_{\mu\nu} = -\mu^2 \varphi_\mu.$$

Adoptant la représentation (II), on remarque que l'équation (6) dans le cas de Maxwell se remplace par (II$_b$) dans le cas de $m \neq 0$, ce qui détruit la symétrie par conjugaison de parité $f_{\mu\nu} \to \hat{f}_{\mu\nu}$.

La symétrie du champ électromagnétique dans l'espace de parité se détruit aussi par l'interaction avec des particules chargées, car (6) se modifie alors à $\partial_\nu F_{\mu\nu} = (1/c)\, j_\mu$. C'est une circonstance différente du cas de neutrino, où l'interaction réduit l'invariance dans la mesure qu'elle retient l'invariance par la conjugaison de parité (2) avec $\zeta = +1$ (le neutrino gauche à 2-composantes).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *cf.* T. Takabayasi, *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 477.

(2) $(ijk) \sim (123)$ signifie que (ijk) est une permutation circulaire de (123).

(3) La transformation (8) implique que $\vec{H} \to \eta \vec{E}$, $\vec{E} \to -\eta \vec{H}$.

(4) Il est à remarquer que la transformation (11) laisse $T_{\mu\nu}$ invariant quoiqu'elle change le lagrangien $\mathcal{L}$. [En particulier, $\mathcal{L} \to -\mathcal{L}$ par (8).]

(5) *Voir* T. Takabayasi, *Suppl. Prog. Theor. Phys.*, n° 4, 1957, p. 61.

(6) Cette représentation est donnée, *e. g.*, dans R. H. Good, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1914. Les propriétés de φ_k sont données dans T. Takabayasi, *Handed spinors and the theory of relativistic field.* (Mémoire ronéographié, 1958).

(7) L. de Broglie, *Une nouvelle conception de la lumière*, Hermann, 1934; Proca, *J. Phys. Radium*, 7, 1936, p. 347; Yukawa, Sakata et Taketani, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 20, 1938, p. 319.

(*Institut Henri Poincaré.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les champs magnétiques à force libre.* Note de M. **John Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

Les champs magnétiques à force libre sont caractérisés par

(1) $$\operatorname{rot} \overline{H} \times \overline{H} = 0,$$

où $\overline{H}$ est le champ magnétique. Ces champs, qui apparemment existent dans des espaces interstellaires, ont été considérés par S. Lundquist (1), R. Lüst et A. Schlüter (2), S. Chandrasekhar (3), Chandrasekhar et P. C. Kendall (4), Chandrasekhar et L. Woltjer (5), Woltjer (6) et autres.

La relation (1) signifie que

(2) $$\operatorname{rot} \overline{H} = \alpha \overline{H},$$

où $\alpha = J/H$ (J étant la magnitude de la densité de courant J) est, en général, une fonction de x, y, z et du temps t, vérifiant la condition

(3) $$\overline{H} . \operatorname{grad} \alpha = 0.$$

Le cas $\alpha = \mathrm{C^{te}}$ a été notamment étudié par les auteurs cités, à cause de ses applications pratiques. Nous allons donner brièvement dans cette Note quelques extensions de ces théories qui présenteront peut-être quelque intérêt.

1. Considérons l'équation de l'induction hydromagnétique

(4) $$\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = \operatorname{rot}(\bar{v} \times \overline{H}) + \eta \nabla^2 \overline{H},$$

où $\bar{v}$ est la vitesse d'une particule fluide et $\eta = (\mu\sigma)^{-1}$ est le coefficient de diffusion magnétique. En tenant compte de (2), la dernière équation s'écrit

(5) $$\frac{\partial \overline{H}}{\partial t} = \operatorname{rot}(\bar{v} \times \overline{H}) + \eta(\overline{H} \times \operatorname{grad} \alpha - \alpha^2 \overline{H}).$$

D'où, après quelques manipulations faciles et en intégrant sur le volume V occupé par le fluide à l'instant t,

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \frac{\mu H^2}{2}\,dV = -\int_S (\overline{E}\times\overline{H}).d\overline{S} - \int_V \frac{J^2}{\sigma}\,dV. \tag{6}$$

Il est à remarquer que l'équation (6) a la même expression que celle obtenue si le milieu était au repos (théorème de Poynting). D'autre part, elle indique la présence de courants électriques sur la surface S, parce que, autrement, $\overline{H}=(H/J)\overline{J}$ deviendrait indéterminé.

Il est facile de vérifier que la condition (3) peut être maintenant remplacée par

$$\overline{H}.\mathrm{grad}\left(\frac{D\alpha}{Dt}\right) = 0. \tag{7}$$

2. Supposons que α soit une fonction de t seulement. L'équation (5) devient

$$\frac{\partial\overline{H}}{\partial t} = \mathrm{rot}(\overline{v}\times\overline{H}) - \beta\overline{H}, \tag{8}$$

avec $\beta=\eta\alpha^2$. En tenant compte de l'équation de continuité hydrodynamique, il vient

$$\frac{D}{Dt}\left(\frac{\overline{H}}{\rho}\right) - \left(\frac{\overline{H}}{\rho}.\nabla\right)\overline{v} - \beta\frac{\overline{H}}{\rho}. \tag{9}$$

Posons $\gamma = e^{\int_0^t \beta\,dt}$ et multiplions par γ; on a

$$\frac{D}{Dt}\left(\frac{\gamma\overline{H}}{\rho}\right) = \left(\frac{\gamma\overline{H}}{\rho}.\nabla\right)\overline{v}. \tag{10}$$

Avec les variables de Lagrange, l'équation (10) s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\gamma H_j}{\rho}\frac{\partial a_i}{\partial x_j}\right) = 0; \qquad i, j = 1, 2, 3. \tag{11}$$

Par suite, il vient

$$H_i = \frac{\rho}{\rho^0} H_j^0\, e^{-\int_0^t \beta\,dt}\,\frac{\partial x_i}{\partial a_j}. \tag{12}$$

Le champ magnétique s'amortit donc exponentiellement avec t. Dans le cas où $\alpha=$ Cte. et où le fluide est au repos ($x_i\equiv a_i$), on retrouve un résultat important de Lundquist, Chandrasekhar et Kendall.

3. La charge électrique est [7]

$$\eta = -\varepsilon\,\mathrm{div}(\overline{v}\times\overline{H}) = -\varepsilon\overline{H}.(2\overline{\omega}-\alpha\overline{v}), \tag{13}$$

où $\overline{\omega}$ est le tourbillon. Il s'ensuit que cette charge s'évanouit avec t, comme $\overline{H}$.

(1) *Arkiv. Fysik*, 2, 1950, p. 361.

(2) *Z. Astrophys.*, 34, 1954, p. 263.
(3) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 42, 1956, p. 1.
(4) *Astrophys. J.*, 126, 1957, p. 457.
(5) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 44, 1958, p. 285.
(6) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 44, 1958, p. 489.
(7) *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, voir p. 139.

THERMOCINÉTIQUE. — *La chaleur se propage-t-elle?*

Note de M. **Pierre Vernotte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. On a parlé longtemps de propagation de la chaleur et c'est en réaction contre ce terme impropre que, reprenant la terminologie de Fourier (les mouvements de la chaleur), nous avions créé le vocable de *thermocinétique*. En fait, si l'on s'en tient au sens étymologique, se propage ce qui est régi par une équation de type hyperbolique pur. Pratiquement on parlera encore de propagation si le signal reçu reste, dans sa nature, suffisamment analogue au signal émis. Mais cette propagation imparfaite soulève des problèmes très difficiles.

Depuis les progrès de la cybernétique, certains admettraient qu'il y a toujours propagation puisque, par l'intermédiaire de la fonction de transfert, on peut toujours relier signal émis et signal reçu. Mais la question n'est pas qu'il existe une relation entre les deux signaux, mais que cette relation puisse permettre d'identifier le signal reçu ; et dans le cas du signal thermique, il faut y renoncer.

En effet, le milieu étant initialement au repos thermique, le signal entretenu $\mathrm{T}(t)$ vient brusquement le frapper au temps $t=0$. A la distance x et au temps t, on reçoit le signal (D est la diffusivité thermique) :

$$\Theta(t)=\frac{x}{2\sqrt{\pi \mathrm{D}}}\int_0^t \mathrm{T}(t)\exp\left[-\frac{x^2}{4\,\mathrm{D}(t-\tau)}\right](t-\tau)^{-\frac{3}{2}}d\tau.$$

On interpréterait la réception Θ en inversant cette intégrale. Mais on voit sans calcul que l'étouffement de T varie d'une façon considérable au cours du temps, de sorte que l'allure caractéristique de T, très amortie, l'étant de façon très variable, on ne pourra reconnaître, dans Θ, les particularités de T.

Pour étudier la question générale d'une façon précise, il est commode de remarquer que tout signal $f(t)$ pouvant se représenter, par l'intégrale de Fourier, comme constitué d'une infinité de fréquences élémentaires d'amplitude $\mathrm{A}(\omega)\,d\omega$, la pulsation ω allant de zéro à l'infini, on en étudiera la transmission en étudiant la vitesse de phase $\mathcal{V}$ comme fonction de ω, quitte à opérer ensuite la synthèse : il y a propagation rigoureuse (suffisamment) si $\mathcal{V}$ est indépendant de ω. L'existence éventuelle d'un amortissement, même fonction de ω, ne nuirait en rien à la netteté de la réception, dès lors que toutes les composantes arriveraient ensemble.

2. Avec l'équation classique, parabolique, de la chaleur, $DT_{xx} = T_t$, un signal $A(\omega)\sin\omega t$ parvient, à la distance x, sous la forme

$$A(\omega)\exp\left[-x\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right]\sin\left(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right),$$

ce qui indique une vitesse de phase $\mathcal{V} = \sqrt{\omega/2D}$, dépendant donc fortement de ω. Or, on peut se donner un signal de type assez neutre (signal émis avec front raide, et maintenu), par la loi $A(\omega) = 1/\omega$, amplitude qui ne décroît que lentement pour les composantes de fréquence infiniment grande dont la vitesse de phase croît sans limite, le signal sera complètement méconnaissable. Mais c'est que l'équation parabolique est physiquement insuffisante.

En fait, on peut pratiquement s'en contenter en général. Soit un signal, brusque et entretenu, pénétrant dans un milieu. La vitesse apparente, d'après la théorie, serait infinie au temps $t = 0$, et c'est le paradoxe inadmi ssible. Mais notons bien que cette vitesse infinie n'existe strictement que sur la face d'entrée $x = 0$, et que le milieu étant, pour $t = 0$, en repos thermique, la vitesse est nulle dès que x n'est plus nul. De sorte que la vitesse moyenne a des valeurs acceptables, et même faibles. Pratiquement, le calcul classique serait défaillant dans le cas de l'aluminium si le temps t du parcours est inférieur à quelques $10^{-11}s$, ce qui est très au-dessous de ce que permet, aujourd'hui, l'expérience. Mais s'il s'agit d'un gaz, dans les conditions exceptionnelles qu'envisage l'aérodynamique actuelle, l'approximation classique peut cesser d'être valable.

La nouvelle équation de la chaleur [1], de type hyperbolique avec terme du premier ordre (équation des télégraphistes), $DT_{xx} - \tau T_{tt} - T_t = 0$, se présente moins défavorablement. Le même signal $A(\omega)\sin\omega t$ parviendra à la distance x sous la forme $A(\omega)\exp(-\mu x)\sin(\omega t - mx)$, m et μ étant donnés par les relations $D(m^2 - \mu^2) = \tau\omega^2$, et $2Dm\mu = \omega$, d'où l'on tire

$$m = \omega\sqrt{\frac{(\tau + \sqrt{\tau^2 + \omega^{2}})}{2D}}.$$

La vitesse de phase $\mathcal{V} = \omega/m$ garde la valeur finie $\sqrt{D/\tau}$ pour ω infiniment grand, de sorte que, comme on sait, le paradoxe de la transmission instantanée disparaît. Mais la vitesse $\mathcal{V}$ n'est à peu près constante qu'à partir de fréquences de l'ordre de $2\pi/\tau$, τ étant très petit, et l'amortissement a alors la valeur très élevée $\mu \simeq 1/2\sqrt{\tau D}$. Aux fréquences moyennes, l'amortissement a des valeurs acceptables, mais la vitesse de phase dépend alors fortement de la fréquence. De sorte qu'en ce qui concerne les fréquences d'importance prépondérante, la réception serait très confuse; seul se propagerait à peu près correctement un ensemble de fréquences très élevées, mais leur amortissement énorme ne leur laisserait jouer, à la réception, aucun rôle effectif. Dans le cas des gaz, la

raréfaction correspond (²) à la nécessaire pupinisation d'une ligne électrique, mais le degré de raréfaction devrait être tellement élevé qu'il mettrait en défaut la notion même de conductibilité.

3. Nous avons retrouvé autrefois (³) ce résultat, entrevu par Fourier, passé alors inaperçu et ignoré de ses successeurs, que la progression de la chaleur, le long d'une barre avec un très fort coefficient h de déperdition latérale, aurait le caractère d'une propagation. En effet, l'équation classique de la chaleur prend alors la forme $DT_{xx} - (hp/sc\rho)\,T - T_t = 0$, avec hp très grand (p, s périmètre et aire de la section droite), ce qui conduit, pour le signal émis $A(\omega)\sin\omega t$, à l'expression $A(\omega)\exp(-\mu x)\sin(\omega t - mx)$ pour le signal reçu à la distance x, μ et m étant donnés cette fois par les relations

$$D(\mu^2 - m^2) = \frac{hp}{sc\rho}, \tag{1}$$

$$2Dm\mu = \omega. \tag{2}$$

La vitesse de phase $\mathcal{V} = \omega/m$ vaut en effet $2D\mu$. Mais μ étant très grand d'après l'équation (1), m est très petit d'après l'équation (2); m^2 est donc négligeable devant μ^2, et, d'après (1), $\mathcal{V}$, égal à $2D\mu$, a la valeur $2\sqrt{D\,hp/sc\rho}$, indépendante de ω.

Mais l'amortissement $\mu \simeq \sqrt{hp/sc\rho D}$, très grand, ôte à cette curiosité à peu près tout intérêt pratique. Mettons des nombres.

Soit une barre d'aluminium de diamètre $d = 1$ cm, exposée à un courant d'eau normal d'une vitesse v de 100 m/s. La vitesse $\mathcal{V}$ vaudrait alors quelques dm/s et l'amortissement μ, environ 20 cm^{-1}. C'est-à-dire que la convection produirait un très fort appel de chaleur, d'où la valeur relativement importante de $\mathcal{V}$, mais tout serait éteint au bout de quelques millimètres.

4. Ainsi, quoi qu'on fasse, la chaleur ne se propage pas réellement, et même elle chemine fort mal.

(¹) C. Cattaneo, *Atti del sem. math. e fis. della Univ. di Modena*, 3, 1948, et *Comptes rendus*, 247, 1948, p. 431 ; P. Vernotte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154 et 247, 1958, p. 2103.

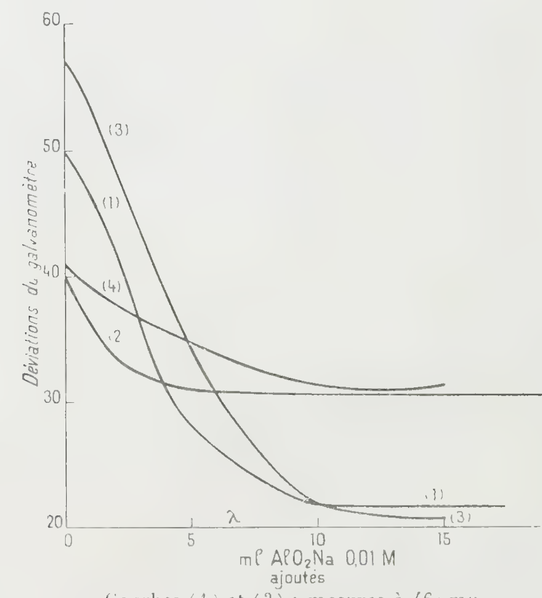
(²) P. Vernotte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154.

(³) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 541.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Dosage direct du strontium par spectrophotométrie de flamme en présence des éléments perturbateurs* (Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, Li). Note (*) de Mlle **Jeanine Debras** et M. **Igor Voinovitch**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'aluminium présent dans une solution de sel de strontium atomisée dans la flamme peut supprimer totalement toute émission de la raie 4 607,3 Å de cet élément. Par addition de grandes quantités de chlorure de calcium, il est possible d'annuler cet effet fortement inhibiteur de l'aluminium sur l'émission du strontium et de procéder au dosage direct de ce dernier élément dans les silicates.

Au cours de l'étude des facteurs influençant l'émission de la raie d'atome neutre 4 607,3 Å de Sr dans la flamme oxyacétylénique, nous avons examiné les actions diverses de différents éléments ou radicaux atomiques présents dans la solution atomisée, sur l'intensité de la raie mesurée.



Courbes (1) et (3) : mesures à 461 mμ.
Courbes (3) et (4) : mesures à 423 mμ.
Influence de quantités croissantes de solution 0,01 M de AlO_2Na ajoutées à :
5 ml de solution 0,01 M de $(NO_3)_2Sr$ (1);
5 ml de solution 0,01 M de Cl_2Ca (2);
5 ml de solution 0,01 M de $(NO_3)_2Sr$ + 5 ml de solution 0,01 M de Cl_2Ca (3) et (4);
le volume total étant dans les trois cas amené à 100 ml.
Déviation de l'eau distillée : à 461 mμ = 20; à 423 mμ = 30.

La complexité de la composition centésimale des silicates, contenant le strontium, la difficulté de leur mise en solution (qui nécessite l'introduction d'acides ou réactifs divers) et l'impossibilité de doser d'une façon directe cet élément, nous ont contraints à étudier en détail cette analyse afin de pouvoir estimer à leurs justes valeurs les perturbations nombreuses et importantes apportées, à l'intensité de la radiation émise, par les atomes présents ou introduits dans la solution mesurée.

De nombreux auteurs ont signalé l'influence nettement inhibitrice et particulièrement nocive de l'aluminium sur cette émission. Nous l'avons étudiée également : en introduisant des quantités croissantes d'une solution d'aluminate de Na 0,01 M, on observe l'apparition d'une constance de l'émission (palier) à partir d'une teneur en aluminate correspondant à la formation d'aluminate de Sr, Al_2O_4Sr (courbe 1). A ce stade l'émission est pratiquement nulle. Le même travail effectué en parallèle sur des solutions

de Cl_2Ca 0,01 M a conduit à un résultat tout à fait similaire (mesures à 4226,7 Å) (courbe 2). Lorsque Ca et Sr sont présents simultanément, l'influence de l'aluminate semble se partager entre les deux éléments (courbes 3 et 4). Dans les solutions contenant seulement Sr et aluminate, apparaît au bout d'un certain temps un précipité, qu'on ne décèle qu'après un temps beaucoup plus long dans les solutions contenant Sr + Ca.

Nous avons alors pensé qu'en introduisant des quantités importantes de Ca, on pourrait peut-être protéger l'émission du strontium contre la perturbation apportée par la présence de Al et inversement.

Par addition de chlorure de calcium, à raison de 1 g CaO par 100 ml, dans les solutions étalons et dans les solutions contenant 10 mg SrO par 100 ml et de l'aluminium, soit sous forme d'aluminate, soit sous forme de chlorure ou sulfate, nous avons pu retrouver l'émission donnée par l'étalon correspondant, même en présence de 100 mg de Al_2O_3 pour 100 ml. Il semble donc que le calcium en très grand excès ait pour effet non seulement de supprimer l'influence de Al mais aussi celle de $SO_4^{=}$, Cl^- et Na^+ qui étaient les ions accompagnateurs dans ce cas.

Aucun des autres essais de fixation de Al en vue de la suppression de son influence sur l'émission du Sr (additions de triéthanolamine, acide tartrique, complexon III, oxine, sels de Ba, Mg et Na en grandes quantités) n'ont conduit à des résultats aussi satisfaisants. Les additions de chlorures de Mg toutefois diminuent considérablement la perturbation apportée par Al sur l'émission du Sr.

Nous avons alors essayé un dosage du strontium dans chacune des trois solutions complexes suivantes :

	S_1.	S_2.	S_3.
Al_2O_3 (mg/l)	0	1250	1000
Fe_2O_3 »	0	100	100
TiO_2 »	0	50	50
CaO »	0	50	50
MgO »	0	50	50
SrO »	50	50	50
Na_2O »	50	0	50
K_2O »	50	0	50
Li_2O »	50	0	50

Le strontium était présent sous forme de nitrate.

Dans la solution S_2, tous les sels étaient des chlorures; le chlorure d'aluminium ayant été préparé à partir d'aluminate de sodium, il en résultait une teneur en Na_2O de 2 g/l environ.

Dans la solution S_3, Al, Fe, Ti, Na, K et Li étaient introduits sous forme de sulfates et les autres ions sous forme de chlorures.

Les résultats trouvés sur différentes prises de 50 ml de ces solutions,

additionnées de 1 g de CaO (Cl_2Ca) ajustées au volume de 100 ml et comparées à des étalons de nitrate de strontium contenant les mêmes quantités de calcium, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Solutions.	SrO (mg/100 ml trouvés) (teneur réelle 5 mg).
S_1	5,0
S_1	5,0
S_1	4,7
S_1	4,6
Moyenne	**4,8**
S_2	5,0
S_2	5,1
S_2	4,7
S_2	4,7
Moyenne	**4,9**
S_3	5,0
S_3	5,1
S_3	4,5
S_3	5,0
Moyenne	**4,9**

Les mêmes solutions analysées par comparaison avec des étalons simples de nitrate de strontium, sans aucune addition de calcium, donnent respectivement en SrO :

S_1	5,0 mg/100 ml
S_2	2,2 »
S_3	0,4 »

Ces derniers nombres tout en montrant la très grande difficulté du dosage du strontium dans un milieu aussi complexe, permettent de juger l'amélioration apportée par ce procédé (addition de calcium en excès).

Les nombres du second tableau montrent une bonne reproductibilité des résultats. Les écarts obtenus sur les solutions complexes S_2 et S_3 ne sont pas supérieurs à ceux obtenus sur la solution S_1 qui est une solution d'un sel de strontium, ils ne sont donc pas dus à la méthode mais uniquement à l'appareillage.

Conclusion. — A la lumière des connaissances actuelles, c'est le premier dosage direct de Sr par photomètre de flamme effectué en présence d'ions interférant fortement sur cette analyse (Al, Ti, Fe, etc.).

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(*Laboratoire de la Société française de céramique.*)

EFFET RAMAN. — *Structure du groupe C_2O_4 dans l'aluminium trioxalate de potassium.* Note de MM. **Robert Gaufrès** et **Jean-Paul Mathieu**, transmise par M. Jean Cabannes.

Le spectre d'absorption infrarouge du composé $K_3(Al(C_2O_4)_3)3H_2O$ en poudre a été déterminé par divers auteurs (1), (2), (3). Le spectre de diffusion de ses solutions dans l'eau a été étudié (2), (4) mais sans mesures de polarisation. Nous avons repris cette dernière étude, sans parvenir à la compléter par celle du spectre de monocristaux, ceux-ci étant d'une fragilité mécanique extrême. Nos résultats sont contenus dans le tableau, où les nombres d'ondes sont donnés en cm^{-1}, ainsi que les intensités et les facteurs de dépolarisation (P = raie polarisée, D = dépolarisée). Les types de symétrie sont ceux de Placzek (5).

Le spectre de diffusion, comme le spectre d'absorption, se compose de simplets et de doublets. Schmelz (3), partant des données de l'infrarouge, a bien vu que cela provient du couplage des vibrations des trois groupes C_2O_4 coordonnés dans l'ion complexe. En ajoutant les données de la diffusion, nous pouvons tenter une interprétation plus détaillée.

Contrairement au spectre de l'ion $C_2O_4^=$ libre (1), (6), celui du complexe montre des fréquences voisines de 1 700 cm^{-1} caractéristiques de la vibration de valence du groupe C=O. Cela est dû à ce qu'il ne peut y avoir, dans le complexe, résonance entre les deux liaisons C.O d'un même atome C, car un des atomes O contribue à relier le groupe à l'atome central

(I)
```
    O—C=O
Al<   |
    O—C=O
```

Les deux atomes O liés à Al sont en position cis et comme, d'autre part, la diffraction des rayons X (7) montre que les groupes C_2O_4 sont plans, leur symétrie est C_2, l'axe binaire de chaque groupe coïncidant avec l'un des trois axes binaires de l'ion complexe de symétrie D_3 (7).

Dès lors, toute vibration interne d'un groupe C_2O_4 est symétrique (type A) ou antisymétrique (type B) par rapport à l'axe binaire. Par couplage entre les trois groupes assemblés autour de l'axe ternaire, une vibration A donne une vibration A_1 et une vibration E, toutes deux actives en diffusion, la deuxième seule active en absorption; une vibration B donne une vibration A_2 et une vibration E, toutes deux actives en absorption, la deuxième seule active en diffusion. D'où les simplets et les doublets des spectres, les composantes des doublets de diffusion devant être l'une A polarisée, l'autre B dépolarisée, en solution, comme le montre l'expérience (8).

On a cherché (3) à attribuer les fréquences infrarouges observées à des

mouvements déterminés des atomes dans les groupes C_2O_4. Sans prendre parti sur ces attributions, nous remarquerons que le classement fondé sur la symétrie s'accorde en général avec elles, comme le montre le tableau. Il convient d'observer que, si la concordance entre les valeurs des fréquences E mesurées en diffusion et en absorption n'est pas toujours exacte, cela est dû sans doute à ce que les spectres infrarouges ont été pris sur le solide, les spectres Raman sur des solutions et que cette différence d'état peut entraîner des variations de fréquence, comme on le verra plus loin.

Diffusion........	270	368		470	578	606		860		916		1290	1416	1425
I..............	f	m		tf	F	f		f		F		tf	F	TF
ρ..............	?	D ?		?	0,5	?		?		0,35		?	D	0,5
Absorption ([3])...			434	478		577	800	820	906		1268	1290	1400	
I ([3])..........			m	F		F	m	m	m		F	F	TF	
Type...........	?	E ?	A_2	E	A_1	E	A_2	E	E ?	A_1	A_2	E	E	A_1

Les fréquences situées vers 580 cm^{-1}, qui n'ont pas reçu d'interprétation, pourraient être dérivées de la vibration située à 450 cm^{-1} dans l'ion $C_2O_4^{=}$ libre, l'augmentation sensible de fréquence pouvant provenir de ce que, dans le complexe, deux des atomes d'oxygène sont liés au métal central.

Les fréquences situées vers 1700 cm^{-1} ne figurent pas dans le tableau; nous allons les considérer en détail : le schéma de structure (I) montre que, les vibrations de valence ν_s des deux groupes C=O devant être relativement indépendantes des vibrations du reste de la molécule, on peut les coupler dans un même groupe C_2O_4, ce qui donne une vibration A et une vibration B, de fréquences voisines qui, à leur tour, se dédoublent par couplage dans l'ion complexe, ainsi qu'on l'a vu plus haut. De ν_s C=O doivent donc dériver quatre vibrations : une A_1, une A_2, deux E. Guidés par cette idée, nous avons repris l'étude du spectre infrarouge dans la région 1700 cm^{-1}, à l'aide d'un spectromètre à double faisceau et à prisme de NaCl. Nous avons trouvé trois bandes, bien séparées pour le solide (1655, 1696, 1717 cm^{-1}), moins bien résolues en solution (environ 1650, 1683, 1710 cm^{-1}). La comparaison avec le spectre Raman donne alors le classement complet que voici :

	Couplage		
	C_{2v}	D_3	
		A_1	1743 (R)
	A		
ν_s, C=O		E	1686 (R), 1683 (IR)
		E	env. 1650 (R et IR)
	B		
		A_2	1710 (IR)

L'interprétation donnée par Gupta ([4]) pour les deux raies de Raman qu'il trouvait dans cette région ne peut être maintenue, car on sait ([9]) que les liaisons

de covalence et de coordinence ne se distinguent pas par leurs propriétés spectrales.

(1) Douville, Duval et Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, 1942, p. 548.
(2) Murata et Kawai, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 796.
(3) Schmelz, Miyazawa, Mizushima, Lane et Quagliano, *Spectr. Acta*, 9, 1957, p. 51.
(4) Gupta, *Ind. J. Phys.*, 10, 1936, p. 466.
(5) *Hb. d. Radiologie*, VI, Leipzig, 1932.
(6) Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, London, 1954.
(7) Herpin, *Thèse*, Paris, 1957, à paraître au *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie.*
(8) On ne peut donc se borner à dire (1) qu'il existe une concordance entre les fréquences d'absorption et de diffusion dans les spectres des oxalates complexes et une alternance pour les oxalates simples.
(9) Mathieu, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Montpellier, Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'irradiation de monocristaux photoconducteurs de sulfure de cadmium par des protons de* 1,4 MeV. Note de MM. **Robert Barjon, Claude Brachet, Michel Lambert, Michel Martineau** et **Jean Schmouker**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Un monocristal photoconducteur de sulfure de cadmium soumis à un faisceau de protons de 1,4 MeV est le siège de quatre phénomènes : luminescence verte, conductivité induite, modification permanente de photoconductivité, modification de sa réponse spectrale.

L'un de nous a précédemment montré que l'irradiation du sulfure de cadmium par les neutrons entraînait des accroissements permanents de la photosensibilité (1). Ceci nous a conduits à rechercher si l'irradiation par des protons accélérés à 1,4 MeV, à l'aide du Van de Graaff de l'École Polytechnique, permettait de provoquer des modifications permanentes comparables.

Un monocristal de sulfure de cadmium, muni d'électrodes à l'indium (2) a été placé à la sortie du déflecteur magnétique de l'accélérateur, derrière un diaphragme, qui localisait le faisceau de protons sur la partie du cristal comprise entre les deux électrodes.

L'expérience nous a permis de mettre en évidence quatre phénomènes, d'une part une luminescence et une conductivité induite qui ne se manifestent que pendant l'irradiation, d'autre part des modifications de photoconductivité et de sensibilité spectrales qui sont permanentes.

La luminescence verte du sulfure de cadmium est intense et présente

un maximum à 5 400 Å. Elle peut être rapprochée du cas de luminescence verte du sulfure de cadmium, à température ambiante, mais obtenue par bombardement avec des électrons de 30 à 60 keV, signalée par Bleil, Snyder et Sihvonen ([3]).

La conductivité induite dans le cristal par un faisceau de protons de 0,01 μA réduit la résistance de celui-ci de 3.10^9 à $0,4.10^6$ Ω sous une tension de 45 V.

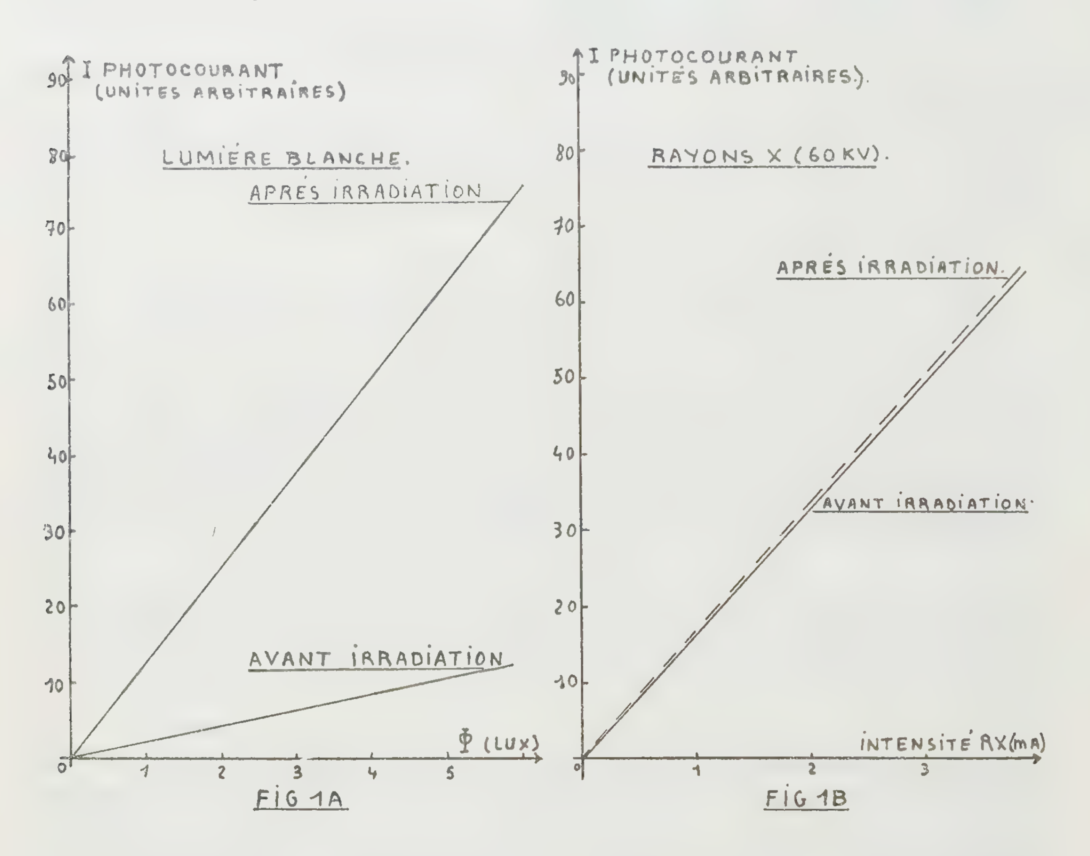


FIG 1A

FIG 1B

Après bombardement par un flux intégré de 2.10^{13} protons, on observe comme dans le cas des irradiations aux neutrons une forte augmentation de la photosensibilité. Cependant, dans le cas du bombardement par protons, cette augmentation n'intéresse en fait que les couches superficielles du cristal (environ 10^4 mailles cristallines), en raison de la pénétration limitée des protons.

Cette différence d'effet est confirmée par le fait que seule la sensibilité à la lumière, dont l'absorption pour les longueurs d'ondes agissant sur le cristal est rapide, est accrue par l'irradiation protonique, alors que la sensibilité aux rayons X n'est pas modifiée. En effet, pour les longueurs d'ondes lumineuses des bandes photoélectriques du cristal l'absorption

du sulfure de cadmium est très rapide et se fait entièrement dans les couches superficielles.

Ce résultat est mis en évidence par les courbes des figures 1 A et 1 B qui expriment sous tension constante les variations du photocourant en fonction de l'éclairement pour les cristaux avant irradiation et après irradiation (*fig.* 1 A, éclairement lumière blanche; *fig.* 1 B, éclairement rayons X).

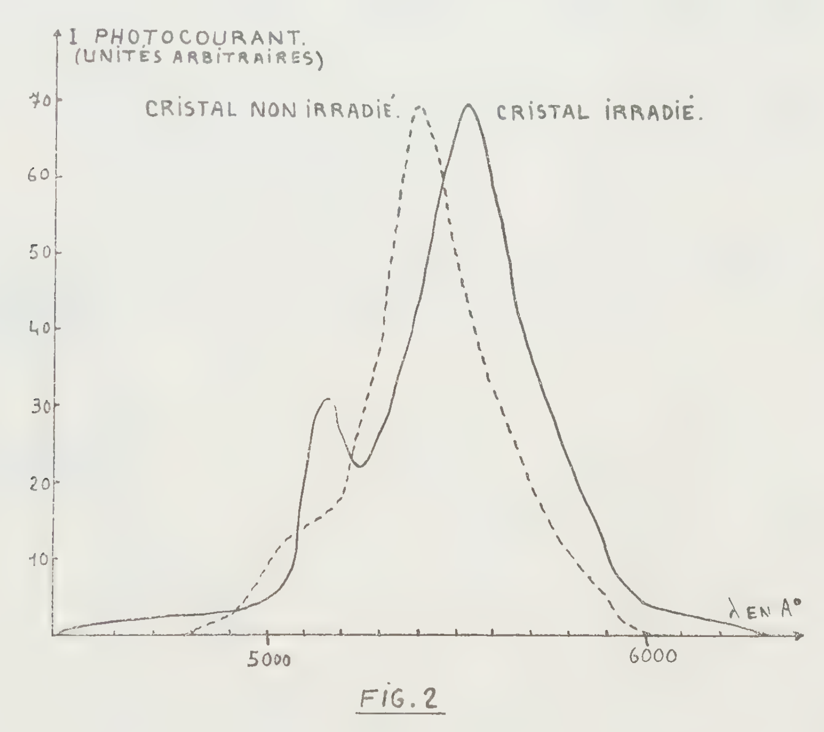


FIG. 2

La courbe de photosensibilité spectrale du sulfure de cadmium est modifiée par le bombardement protonique, le maximum de sensibilité se déplace vers les grandes longueurs d'ondes (*fig.* 2) comme dans le cas de l'activation des cristaux par les méthodes classiques de diffusion d'activateurs métalliques (Cu, Ag).

En outre, on remarque (*fig.* 2) que la courbe spectrale du cristal irradié présente un deuxième maximum à 5 150 Å. Ce maximum pourrait s'expliquer par un diminution de la probabilité de capture des électrons libres créés par la lumière de longueur d'onde inférieure au seuil d'absorption; on sait, en particulier, que la sensibilité vis-à-vis de la lumière bleue dépend nettement de l'état de surface, or le bombardement provoque des modifications de surface.

(1) Martineau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 639.

(2) PEIRONET, FOUCHE et MARTINEAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1572.
(3) BLEIL, SNYDER et SIHVONEN, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 3, n° 4, 1958.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Recherches sur les raies d'émission fluorescente et sur les raies d'absorption lumineuse dans les cristaux de sulfure de cadmium pur refroidis à 4,2°K.* Note (*) de Mme **MARGUERITE BANCIE-GRILLOT**, MM. **EVGUENI F. GROSS**, **EDMOND GRILLOT** et **BORIS S. RAZBIRINE**, présentée par M. Francis Perrin.

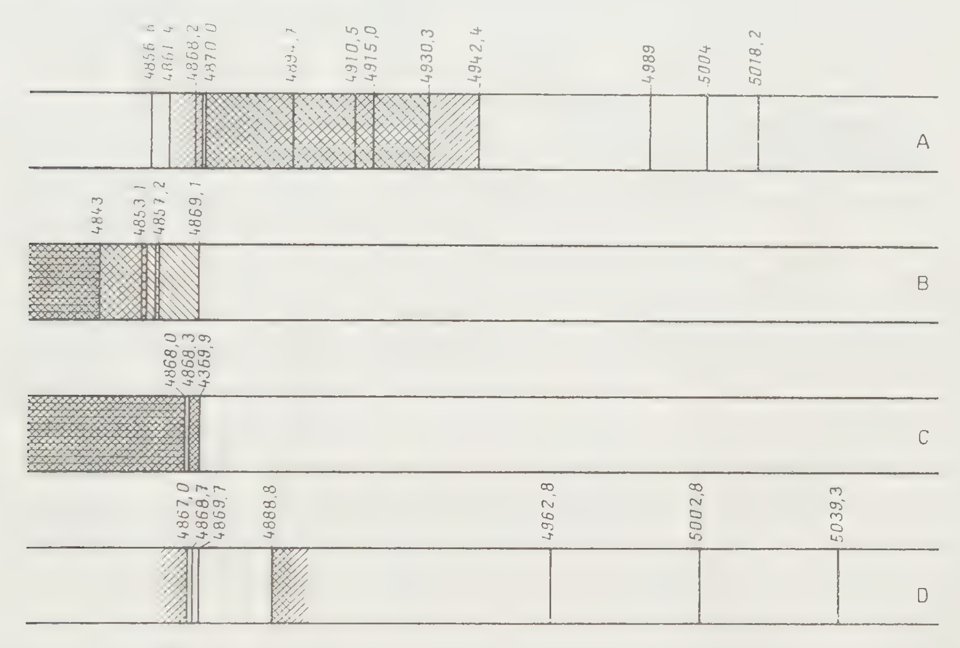
Les résultats concernant les raies de fluorescence bleue à 4,2°K d'échantillons de CdS pur préparés par sublimation avec fort gradient de température (1, 2) ont été précisés à l'aide de spectrographes plus dispersifs. L'absorption lumineuse des mêmes cristaux lui a été comparée. La polarisation uniforme des raies de fluorescence indique qu'elles ont probablement toutes pour origine un même système polarisé.

Deux d'entre nous ont précédemment montré que certains caractères de l'émission fluorescente du sulfure de cadmium pur à très basse température varient considérablement selon le mode de préparation chimique de l'échantillon (1). En particulier, pour les cristaux obtenus par sublimation avec fort gradient de température, on n'observe plus (2) la fluorescence verte habituelle à 77° K (3). A 20° K, elle est encore très faible, tandis qu'apparaît une émission nouvelle, formée de neuf fines raies bleues dont les six de plus grande fréquence constituent une série quasi-hydrogénoïde convergeant vers la limite d'absorption fondamentale du cristal (2). A 4,2° K, de nouvelles raies d'émission s'ajoutent aux précédentes, faisant apparaître une structure de trois triplets et un doublet qui rattache à l'ensemble du système les trois raies extérieures à la série quasi-hydrogénoïde. Cette émission fluorescente particulière a été attribuée (2) à l'annihilation d'excitons.

D'un autre côté, étudiant des cristaux de sulfure de cadmium préparés par synthèse en phase gazeuse et refroidis à 4,2° K, l'un d'entre nous a précédemment mis en évidence un spectre assez complexe de raies d'absorption lumineuse, au voisinage de la limite de l'absorption fondamentale (4). Ultérieurement, ces raies ont pu être classées en deux catégories (5). Un premier groupe de raies intenses subsiste dans tous les échantillons examinés en conservant leur position spectrale. Les raies du deuxième groupe, plus faibles et de plus grande longueur d'onde, varient d'un cristal à l'autre, selon son mode de préparation : elles ne seraient donc vraisemblablement pas dues au réseau fondamental. Au contraire, le premier

groupe a été considéré attribuable au réseau lui-même et lié à des états d'excitons du cristal ([5]).

La confrontation de ces résultats nous a amenés à entreprendre des recherches communes complémentaires, qui ont pu être effectuées à l'Institut physicotechnique de l'Académie des Sciences, à Léningrad. Les monocristaux étudiés étaient ceux donnant à 4° K l'émission fluorescente de raies indiquée ci-dessus ([2]); leur épaisseur ($\leq$ 50 μ) permettait d'observer conjointement leur fluorescence et leur absorption lumineuse. En ce qui



concerne les résultats faisant l'objet de la présente Note, la lumière était analysée à l'aide de spectrographes huit fois plus dispersifs que dans les premières expériences de fluorescence ([2]), soit environ 4 Å/mm dans la région spectrale considérée.

Cet appareillage nous a permis de déterminer, d'une façon plus précise, la position spectrale des raies de fluorescence de ces cristaux (schéma A de la figure). Une seule raie fine ($\lambda = 4\,868{,}2$ Å) s'ajoute maintenant aux raies déjà connues. La variation avec la température de l'intensité de la raie très brillante $\lambda = 4\,870{,}0$ Å, qui la masquait dans les premières expériences, ne semble pas obéir à la même loi que celle des autres raies. On pourrait donc penser que l'une de ces deux raies voisines serait produite par un mécanisme autre que celui qui donne naissance à toutes les autres raies du système. Cependant, leur polarisation étudiée ci-dessous, ainsi que l'action d'un champ magnétique ou d'un champ électrique, qui feront l'objet de publications ultérieures, semblent indiquer qu'elles ont une origine commune.

Nous avons, en outre, pu constater que toutes ces raies de fluorescence se trouvent presque totalement polarisées perpendiculairement à l'axe sennaire du monocristal : dans l'observation avec un nicol orienté $E//c$, elles sont toutes presque complètement éteintes. Il en est de même du fond lumineux, beaucoup moins intense que les raies, qui relie celles comprises entre 4 870 et 4 942 Å [2]. Ce fait essentiel confirme l'hypothèse qu'elles proviendraient toutes d'un même système. Il indique, de plus, une polarisation de celui-ci par rapport aux directions cristallographiques.

Le spectre d'absorption lumineuse a été trouvé exactement le même pour tous les échantillons examinés de ces monocristaux de sulfure de cadmium pur. De plus, il apparaît tout à fait remarquable que ce spectre soit particulièrement simple. Comme le montre le schéma B de la figure, il se réduit en effet (en lumière non polarisée) aux trois raies d'absorption : $\lambda = 4\,853{,}1$, $\lambda' = 4\,857{,}2$ et $\lambda'' = 4\,869{,}1$ Å. Ces trois raies d'absorption ont une position spectrale voisine des trois raies de fluorescence correspondant aux trois niveaux les plus élevés observés : leur nombre d'onde n'est respectivement supérieur que de 15, 18 et 3 cm^{-1} de celui correspondant aux raies de fluorescence $\lambda_6 = 4\,856{,}8$, $\lambda_7 = 4\,861{,}4$ et $\lambda_8 = 4\,870{,}0$ Å. Nous avons, en outre, observé que dans la région d'absorption décroissante où se montrent les raies d'absorption, la lumière qui émerge du cristal est totalement polarisée parallèlement à l'axe sennaire de celui-ci. Par examen à travers un nicol orienté $E \perp c$, la limite d'absorption est déplacée jusqu'à 4 868 Å (schéma C de la figure), laissant seulement subsister la raie d'absorption λ'' (qui, sur le cliché, apparaît d'ailleurs élargie, s'étendant entre 4 868,3 et 4 869,9 Å).

A titre de comparaison, nous avons également examiné dans les mêmes conditions des monocristaux de sulfure de cadmium préparés d'une autre manière, dont l'émission fluorescente à 4,2° K comportait quelques raies bleues relativement peu intenses accompagnant une intense bande verte à structure classique [3], mais où les deux séries de maxima étaient présentes [1]. Le schéma D de la figure reproduit la position spectrale des raies bleues alors observées. On voit qu'elles constituent un système de raies tout autre que celui émis par les cristaux sublimés avec fort gradient de température. En outre, ni la bande verte, ni les raies bleues ne manifestaient une polarisation analogue à celle décrite ci-dessus. L'observation à travers un nicol orienté $E//c$ montre que seules les raies de longueur d'onde inférieures à 4 869 Å ont une intensité notablement atténuée. Toutes les autres, au contraire, aussi bien que la bande verte, sont alors plutôt un peu plus intenses que pour l'orientation du nicol $E \perp c$.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) E. Grillot, *Internationales Kolloquium über Halbleiter und Phosphore*, Garmisch

Partenkirchen, 1956; F. Vieweg, Braunschweig, éditeur, p. 561-564; *J. Chim. phys.*, 54, 1957, p. 118; E. Grillot et Mme M. Bancie-Grillot, *Kolloquium über Festkörperphysik*, Erfurt, 1957; Akademie Verlag, Berlin, p. 226-243; *Sovechtchania po spektroscopia i liouminestsentsia*, Moscou, 1957 (sous presse).

(2) E. Grillot, Mme M. Bancie-Grillot, P. Pesteil et A. Zmerli, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1794; E. Grillot, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 822.

(3) F. A. Kroeger, *Physica* (Pays-Bas), 1, 1940, p. 1.

(4) E. F. Gross et M. A. Iakobson, *Dokl. Ac. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 485.

(5) E. F. Gross, *Congrès des Physiciens tchécoslovaques*, 1957; E. F. Gross, B. S. Razbirine et M. A. Iakobson, *J. tekh. Fiziki* (U. R. S. S.), 27, 1957, p. 1149.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le calcul des sections efficaces des réactions photonucléaires provoquées par un rayonnement de freinage.* Note (*) de MM. **Robert Basile, Mark Gusakow** et **Jean-Marie Lagrange**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs se proposent de donner une méthode de calcul des sections efficaces des réactions photonucléaires qui généralise la méthode déjà connue de G. Boulègue (1) et est plus précise que la méthode de Penfold et Leiss (2) dans une zone de 2 à 12 MeV au-dessus du seuil de la réaction.

A la suite de divers travaux concernant de nouvelles méthodes d'inversion de l'intégrale de la section efficace à partir de la courbe d'activation dans les réactions photonucléaires, nous avons été amenés à généraliser la technique de calcul proposée en admettant pour la fonction $N(E_M, E)$ (nombre de photons d'énergie comprise entre E et $E+dE$ dans le spectre de freinage d'énergie maximum E_M), non plus la forme $[k(E_M)(E_M-E)^{1/2}]/E$ (3), ni la forme $[k(E_M)(E_M-E)^{\alpha}$(1)$]/E$, α étant une constante mais une forme en $[k(E_M)(E_M-E)^{\alpha(E_M)}]/E$; $\alpha(E_M)$ étant une fonction linéaire de E_M comprise entre 0,3 et 0,5. Cette formule étant valable dans un domaine d'énergie d'une douzaine de mégaélectrons-volts au-dessus du seuil de la réaction nucléaire avec une approximation meilleure que 5 %.

Soit $A(E_M)$ l'activation par unité de flux incident, $\sigma(E)$ la section efficace, $f_c(E)$ la distorsion causée au spectre par les absorbants en avant de la cible, $f_M(E)$ la distorsion causée par les absorbants en avant du moniteur, la réponse du moniteur au spectre $N(E_M, E)$ est

$$\mathcal{R}(E_M)=\int_0^{E_M} f_m(E)\,N(E_M, E)\,R(E)\,dE,$$

qu'on suppose en général égale au flux énergétique

$$\int_0^{E_M} f_m(E)\,N(E_M, E)\,E\,dE.$$

Nous avons la relation

$$A(\mathrm{E_M})\frac{1}{k(\mathrm{E_M})}\int_0^{\mathrm{E_M}}\mathrm{R(E)}f_m(\mathrm{E})\,\mathrm{N(E_M,\,E)}\,d\mathrm{E}=\int_{\mathrm{E_0}}^{\mathrm{E_M}}f_c(\mathrm{E})\frac{(\mathrm{E_M}-\mathrm{E})^{\alpha(\mathrm{E_M})}}{\mathrm{E}}\sigma(\mathrm{E})\,d\mathrm{E}$$

suivons Penfold et Leiss [2] et écrivons cette formule en unités réduites en posant le premier membre égal à $\mathcal{A}(\mathrm{E_M})$ et

$$\Omega(\mathrm{E})=f_c(\mathrm{E})\,\frac{\sigma(\mathrm{E})}{\mathrm{E}},\qquad \mathcal{A}(\mathrm{E_M})=\int_{\mathrm{E_0}}^{\mathrm{E_M}}(\mathrm{E_M}-\mathrm{E})^{\alpha(\mathrm{E_M})}\,\Omega(\mathrm{E})\,d\mathrm{E}$$

et en posant

$$\mathrm{E_0}+x=\mathrm{E},\qquad \mathrm{E_0}+x_\mathrm{M}=\mathrm{E_M},$$

$\mathrm{E_0}$ étant le seuil de la réaction photonucléaire, nous obtenons

$$\mathcal{A}(x_\mathrm{M})=\int_0^{x_\mathrm{M}}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})}\,\Omega(x)\,dx.$$

Intégrons le second membre de cette équation par parties :

$$\frac{1}{\alpha(x_\mathrm{M})}\mathcal{A}(x_\mathrm{M})=\int_0^{x_\mathrm{M}}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}\,u(x)\,dx,\qquad \text{avec}\quad u(x)=\int_0^{x}\Omega(t)\,dt.$$

Multiplions ensuite les deux membres par $(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}$ et intégrons de 0 à ξ par rapport à x_M ; nous aurons toujours $x<x_\mathrm{M}<\xi$:

$$\int_0^{\xi}(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}\frac{\mathcal{A}(x_\mathrm{M})}{\alpha(x_\mathrm{M})}\,dx_\mathrm{M}=\int_0^{\xi}(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}\left[\int_0^{x_\mathrm{M}}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}\,u(x)\,dx\right]dx_\mathrm{M}.$$

Les fonctions à intégrer ne sont pas définies pour $x=x_\mathrm{M}$ et $x_\mathrm{M}=\xi$ mais les intégrales le sont. Représentons le premier membre par $\mathrm{G}(\xi)$ et appliquons le théorème de Dirichlet dans le second membre :

$$\begin{aligned}&\int_0^{\xi}\int_0^{x_\mathrm{M}}(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}\,u(x)\,dx\,dx_\mathrm{M}\\&\quad=\int_0^{\xi}\int_x^{\xi}(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}\,u(x)\,dx_\mathrm{M}\,dx.\end{aligned}$$

En sortant $u(x)$ de l'intégrale par rapport à x_M nous obtenons

$$\mathrm{G}(\xi)=\int_0^{\xi}u(x)\int_x^{\xi}(\xi-x_\mathrm{M})^{-\alpha(x_\mathrm{M})}(x_\mathrm{M}-x)^{\alpha(x_\mathrm{M})-1}\,dx_\mathrm{M}\,dx.$$

Effectuons le changement de variable $x_\mathrm{M}=x/(1+t)+\xi t/(1+t)$:

$$\mathrm{G}(\xi)=\int_0^{\xi}u(x)\int_0^{\infty}\frac{t^{\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1+t}\right)-1}}{1+t}\,dt\,dx.$$

Nous pouvons alors dériver graphiquement le premier membre et mathéma-

tiquement le second par rapport à ξ :

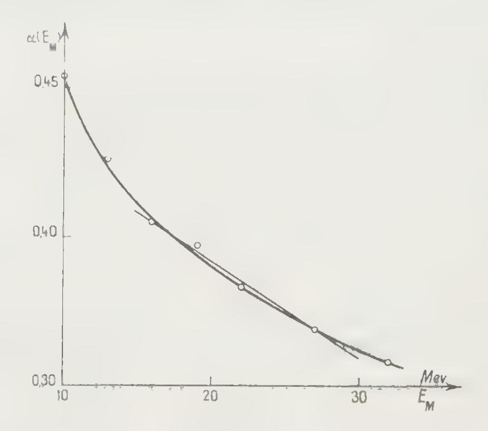
$$\frac{d}{d\xi}\mathrm{G}(\xi) = u(\xi)\int_0^{\xi}\frac{t^{\alpha(\xi)-1}}{1+t}\,dt + a\int_0^{\xi}u(x)\,\frac{d}{d\alpha}\int_0^{\infty}\frac{t^{\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1+t}\right)}}{(1+t)^2}\,dt\,dx$$

avec

$$a = \frac{d\alpha}{dx_{\mathrm{M}}} \leqq 1\,\%,$$

a étant une constante.

$$\frac{d^2\mathrm{G}(\xi)}{d\xi^2} = \Omega(\xi)\frac{\pi}{\sin\pi\alpha(\xi)} + \frac{\pi a u(\xi)}{\sin\pi\alpha(\xi)}\left[1 - \pi(\alpha(\xi)+1)\operatorname{cotg}\pi\alpha(\xi)\right]$$
$$+ a^2\int_0^{\xi}u(x)\,\frac{d^2}{d\alpha^2}\int_0^{\xi}\frac{t^{\alpha\left(\frac{x}{1+t}+\frac{\xi t}{1+t}\right)+1}}{(1+t)^3}\,dt\,dx.$$



Nous ne savons pas calculer la dernière intégrale mais le dernier terme restant petit tant que $\xi \leqq 12$ MeV, nous pouvons prendre

$$\alpha\left(\frac{x}{1+t} + \frac{\xi t}{1+t}\right) = \alpha\left(\frac{\xi}{2}\right).$$

Nous obtenons alors

$$\frac{d^2\mathrm{G}(\xi)}{d\xi^2} = \frac{\pi}{\sin\pi\alpha(\xi)}\Omega(\xi) + \frac{a\pi}{\sin\pi\alpha(\xi)}\mathrm{A}[\alpha(\xi)]\int_0^{\xi}\Omega(t)\,dt$$
$$+ \frac{a^2\pi}{\sin\pi\alpha\left(\frac{\xi}{2}\right)}\mathrm{B}\left[\alpha\left(\frac{\xi}{2}\right)\right]\int_0^{\xi}\int\Omega(t)\,dt$$

avec

$$\mathrm{A}[\alpha] = [1 - (1+\alpha)\pi\operatorname{cotg}\pi\alpha],$$
$$\mathrm{B}[\alpha] = \left[1 - \frac{\alpha(\alpha+1)\pi^2}{2} - (2\alpha+1)\pi\operatorname{cotg}\alpha + \alpha(\alpha+1)\pi^2\operatorname{tg}^2\pi\alpha\right].$$

Les termes contenant les intégrales premières et secondes de $\Omega(\xi)$ sont petits, aussi pour avoir $\Omega(\xi)$ on procède par itération de la valeur de $\Omega(\xi)$

$$\Omega(\xi) = \frac{\sin\pi\alpha(\xi)}{\pi}\frac{d^2\mathrm{G}(\xi)}{d\xi^2} = \frac{\sin\pi\alpha(\xi)}{\pi}\frac{d^2}{d\xi^2}\int_0^{\xi}(\xi - x_{\mathrm{M}})^{-\alpha(x_{\mathrm{M}})}\frac{\mathcal{A}(x_{\mathrm{M}})}{\alpha(x_{\mathrm{M}})}\,dx_{\mathrm{M}}.$$

Au point de vue du calcul pratique du premier membre, la meilleure méthode semble être de l'intégrer de o à $\xi - \Delta$ par la méthode de Simpson et d'intégrer de $\xi - \Delta$ à ξ par parties plusieurs fois suivant l'ordre de grandeur du terme résiduel. (α pouvant être pris comme constant de $\xi - \Delta$ à ξ).

La figure 1 donne les valeurs de α pour différentes valeurs de E_M; entre 15 et 30 MeV nous ne pouvons prendre $\alpha(E_M) = -33.10^{-4} E_M + 0,458$. Ces valeurs ont été calculées d'après les tables de Penfold et Leiss [2].

En résumé, si au voisinage du seuil d'une réaction photonucléaire la méthode $\alpha =$ Cte est bonne et dans une zone très éloignée du seuil, au-delà de 12 à 15 MeV la méthode de Penfold et Leiss est excellente, dans une bande de 2 à 12 MeV au-dessus du seuil notre méthode semble être susceptible de permettre des calculs plus détaillés.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) G. Boulègue, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 881.

(2) A. S. Penfold et J. E. Leiss, *Analysis of photo cross sections*, Publication du Physics Research Laboratory, University of Illinois, Champaign Illinois 1958.

(3) R. Basile, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1759.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Étude de la relaxation en résonance magnétique par la méthode de « précession forcée transitoire »*. Note (*) de M. **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

La méthode de précession forcée transitoire (P. F. T.), permet l'étude de la relaxation dans les solides en présence d'un champ H. F., d'intensité comparable à la largeur de la raie statique. Dans les liquides, elle permet de mesurer directement des temps de relaxation T_2, même très longs, sans perturbation par les inhomogénéités ou la dérive du champ. Le dispositif expérimental est brièvement décrit.

Soit un ensemble de spins I, de rapport gyromagnétique γ, de moment macroscopique M, dans un champ magnétique H, soumis à un champ H. F., H_1, perpendiculaire à H_0 et tournant à une fréquence voisine de la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$ des spins I dans le champ H_0. Dans un référentiel, d'axe Oz le long de H_0, et tournant à la fréquence ω, les spins I sont soumis à un champ statique [1] $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1 + \vec{H}_z$, $\vec{H}_z$ étant un champ le long de Oz, de grandeur $(\omega_0 - \omega)/\gamma$. A la résonance, $\omega = \omega_0$ et $\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H}_1$. Si dans ce cas, on aligne au temps $t = 0$, le moment M le long de H_1, l'étude de la décroissance de la composante de M sur H_1 en fonction du temps est ce que nous appellerons la méthode de « précession forcée transitoire » (P. F. T.).

Nous utilisons cette méthode dans les solides, pour lesquels il n'existe pas de théorie satisfaisante de la relaxation spin-spin en présence d'un champ H. F., H_1 d'intensité comparable à la largeur de la raie. Les seuls

résultats expérimentaux existant sur ce problème sont ceux de A. G. Redfield ([2]). L'interprétation de ses mesures, faites en régime permanent, est considérablement obscurcie par la nécessité de considérer l'interaction spin-réseau qui est, en fait, étrangère au problème. La méthode transitoire décrite ici donne des résultats plus complets et d'interprétation théorique plus directe. Cette étude dans les solides est en cours.

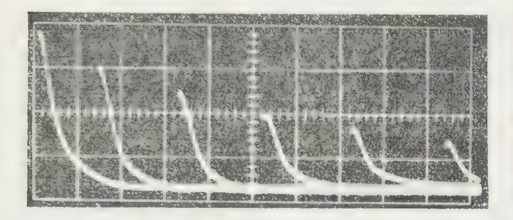
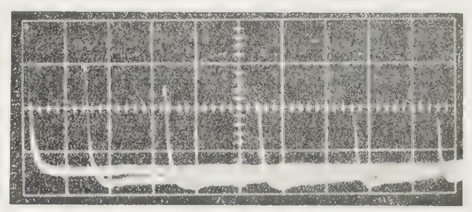



Fig. 1. — Mesure de T_2 dans de l'eau additionnée de traces d'alun ferrique :
Champ H. F., $H_1 = 1{,}65$ Oe. Inhomogénéité, $H = 37$ mOe.
A gauche : longueur de la trace : 20 ms ; $T_2 = 16{,}6$ ms.
A droite : longueur de la trace : 0,1 s ; $T_2 = 89$ ms.

Pour les liquides le problème est plus simple : le mouvement de M obéit aux équations de Bloch ([3]) et la décroissance de M le long de H_1 est exponentielle avec une constante de temps T_2, temps de relaxation transverse, que cette méthode permet ainsi de mesurer. Avec les méthodes utilisées antérieurement, les mesures de T_2 étaient rendues difficiles par les défauts inévitables du champ : inhomogénéité et dérive. Bien que divers procédés ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) aient été utilisés pour pallier partiellement ces défauts, des difficultés, comme la diffusion des molécules dans le liquide, limitent, en pratique, la mesure à des temps T_2 inférieurs à la seconde. Dans la méthode de P. F. T., les défauts de champ sont négligeables tant qu'ils restent petits devant H_1, ce qui est facile à réaliser. Nous avons pu ainsi mesurer des temps T_2 de 20 s (benzène).

Dispositif expérimental. — *a*. L'alignement de M le long de H_1, au temps $t = 0$ est réalisé par une rotation de 90° autour d'un axe perpendiculaire à H_1. Ceci est obtenu par une « impulsion de 90° » dont la phase est décalée de $\pi/2$ par rapport à la H. F. produisant H_1. L'utilisation d'un passage rapide adiabatique ([3]), employé dans notre laboratoire ([8]) ainsi que par d'autres chercheurs ([9]), ([10]), présente l'inconvénient de mal s'appliquer aux solides.

b. La mesure de M au temps t, se fait en coupant la H. F. et en observant le signal de précession libre dont la durée est alors conditionnée par les inhomogénéités du champ. En effet, l'observation en présence de la H. F. à l'aide d'un spectromètre classique, par suite des difficultés de compensation (pont ou bobines croisées), limiterait H_1 à des valeurs en général trop faibles (1 Oe) pour des expériences dans des solides.

La figure 1 illustre l'utilisation de notre procédé pour la mesure de T_2 dans un liquide.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) I. I. Rabi, N. F. Ramsey et J. Schwinger, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 167.

(2) *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.

(3) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

(4) H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, 78, 1949, p. 1059.

(5) E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.

(6) R. Gabillard, *Comptes rendus*, 233, 1950, p. 39.

(7) H. Y. Carr et E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 630.

(8) I. Solomon, *Rapport interne C. E. A.*, 1957.

(9) N. Bloembergen et P. P. Sorokin, 110, 1958, p. 865.

(10) L. Guilotto et G. Lanzi, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'émission de mésons K dans l'annihilation des antiprotons.* Note (*) de M. **André Berthelot**, Mlle **Colette Choquet**, Mmes **Alice Daudin**, **Odette Goussu** et **Françoise Lévy**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne ici les caractéristiques de plusieurs mésons K observés dans l'annihilation des antiprotons, de même que les caractéristiques de l'étoile d'émission; on indique la fréquence de ces événements.

Une étude systématique de l'annihilation des antiprotons dans la matière nucléaire a été entreprise au moyen d'un paquet d'émulsions K_5 exposé au bévatron de Berkeley; une attention particulière a été portée à la recherche des mésons $K^{\pm}$ émis dans ce processus, et qui ont été observés par divers auteurs (3).

Des résultats encore fragmentaires obtenus avec la chambre à bulles à hydrogène liquide (1), et avec les émulsions (2), (3) indiquent que le phénomène primaire dans l'annihilation est une émission de mésons π dont la multiplicité est voisine de 5. Le spectre d'énergie de ces mésons, étalé de 0 à 600 MeV, présente un maximum entre 200 et 250 MeV.

Il paraît impossible, dans ces conditions, d'expliquer la présence de mésons K observés dans l'annihilation, par une interaction secondaire des mésons π primaires, à l'intérieur du noyau. On est conduit à admettre que la création de mésons K dans l'annihilation $\mathfrak{N} - \overline{\mathfrak{N}}$ entre, dans une certaine mesure, en compétition avec la création de mésons π. On peut donc s'attendre à des réactions du type suivant :

$$\overline{P} + \mathfrak{N} \to K + K + n\pi + n\pi + n''\pi^0,$$

où les états de charge des particules émises peuvent varier d'une interaction à l'autre, et selon que l'annihilation s'est produite sur un proton ou sur un neutron.

Résultats expérimentaux. — L'énergie cinétique des antiprotons, à leur entrée

dans le paquet, était de 250 MeV. Les étoiles d'annihilation ont été étudiées, aussi bien pour les antiprotons au repos que pour les antiprotons en vol. Sur 132 étoiles étudiées jusqu'à ce jour, on a observé 6 mésons $K^{\pm}$ (dont un incertain). Le tableau I résume leurs caractéristiques (étoile d'émission, angle d'inclinaison β, parcours disponible, énergie cinétique T, méthode d'identification, angle d'inclinaison β' de la particule secondaire).

Tableau I.

N° de l'événement.	β.		R.	T (MeV).	Méthode d'identification.	β'.	
$\overline{P}_{13}$....	+ 6°	(surf.)	612 μ	8	Désint. au repos	—22°	(verre)
$\overline{P}_{79}$....	+32°	(surf.)	3,6 cm	83	R, g; désint. au repos	+44°	(surf.)
$\overline{P}_{132}$...	+ 5°30	(surf.)	7,6 cm	∼220	$p\beta$, g; sort du paquet	–	
$\overline{P}_{152}$...	+ 9°30	(surf.)	14,6 mm	48,5	Désint. au repos $m = 900^{+42,2}_{-22,5}\, m_e$	+38°	(surf.)
P_{177}...	− 36°	(verre)	9 974 μ	39	Désint. au repos	—31°30	(verre)
$\overline{P}_{61}$....	4°30	(verre)	1,5 cm	∼ 72	$p\beta$, g; incertain	–	

Dans le cas particulier des événements n°s 13 et 177, la trace du méson K était trop courte pour permettre, soit un comptage, soit une mesure de $p\beta$. On ne peut donc pas exclure, dans ces deux cas, la possibilité d'un hypéron Σ^+ qui subit une désintégration en fin de parcours. Cet hypéron pourrait résulter, soit d'une réaction secondaire d'un méson K^- dans le noyau, soit d'une annihilation de l'antiproton avec deux nucléons :

$$\overline{P} + 2\mathcal{N} \rightarrow \Sigma + K + n\pi.$$

Il ne semble pas qu'une fraction appréciable des mésons $K^{\pm}$ émis ait été perdue au cours de l'analyse. Une telle fraction serait relative

— à l'efficacité de détection des traces au minimum d'ionisation dans le cas des mésons K^+ identifiés par leur secondaire. Ce facteur est au moins de l'ordre de 90 % ;

— à la probabilité qu'un certain nombre de mésons $K^{\pm}$ existent parmi les traces plongeantes qui sortent du paquet. On estime qu'un méson K au plus a pu être perdu de cette façon.

Le tableau II donne les caractéristiques des six étoiles où il y a eu création de mésons K. Pour faciliter la compilation des résultats, les symboles utilisés ont été empruntés à la référence (2).

Il paraît utile d'ajouter quelques remarques relatives aux étoiles mentionnées ci-dessous.

$\overline{P}_{13}$: L'une des branches de l'étoile, classée dans la troisième colonne du tableau (branches résultant de collision directe ou d'évaporation) est associée en fin de parcours à un électron mou, tel qu'on en rencontre parfois dans la

capture des mésons K^- (événements du type K^-_ρ). La branche est trop courte (649 μ) pour qu'une mesure quelconque soit possible, mais on peut penser à une émission associée K^+K^-, accompagnée de mésons π. L'énergie restante, disponible pour les particules neutres serait alors de 250 MeV.

$\overline{P}_{79}$: La seconde branche de l'étoile (colonne 3) sort du paquet après un parcours total de 4,6 cm; son parcours, inférieur à 200 μ par plaque en projection horizontale, ne permet aucune mesure.

Tableau II.

N° de l'étoile...	13.	79.	132.	152.	177.	61.
Nombre de K...........	1	1	1	1	1	1
N_π....................	2	0	0	1	0	0
N_H....................	4	1	0	3	5	11
ΣE_K....................	502	577	714	542	533	566
ΣE_π....................	> 476	0	0	>220	0	0
ΣE_H....................	> 140	>104	0	111	172	422
E_{vis}....................	>1118	>681	714	>873	705	988
$T_{\overline{p}}$....................	0	0	0	0	0	215
Énergie cinétique du K (MeV)...	8	83	220^{+40}_{-28}	48,5	39	72^{+16}_{-7}
Énergie cinétique des π (MeV)...	96; ≥ 100	0	0	> 80	0	0
$\frac{\Sigma E_K}{W}$..................	0,27	0,31	0,38	0,29	0,28	0,27
$\frac{\Sigma E_\pi}{W}$..................	> 0,25	0	0	> 0,12	0	0
$\frac{\Sigma E_H}{W}$..................	> 0,075	> 0,056	0	0,06	0,09	0,20
$\frac{\Sigma E_{vis}}{W}$..................	> 0,6	> 0,36	0,38	> 0,47	0,38	0,47

$\overline{P}_{152}$: L'une des branches grises (colonne 3), plongeante, (600 μ par plaque) s'arrête en vol après 9,1 mm, sans donner naissance à aucune trace secondaire. L'inclinaison de cette trace ne permet aucune mesure directe. On sait que les mésons K^-, comme les protons, peuvent donner naissance à un phénomène de ce type. Mais si l'on considère que ce phénomène représente seulement 8 % des interactions en vol des mésons K^-, il est plus raisonnable de penser qu'il s'agit ici d'une étoile d'évaporation neutre, due à un proton.

$\overline{P}_{177}$: L'une des branches grises, identifiée comme proton ($p\beta$, g) subit une interaction en vol. Une autre branche noire (R=873 μ) se termine en fin de parcours par un petit recul de 2 à 3 μ, analogue à ceux qu'on observe à l'extrémité de certains protons et de quelques événements du type K^-_ρ.

Si l'on rappelle que les événements K^-_ρ représentent environ 20 % ([4]) des étoiles de mésons K^- au repos, il paraît difficile d'admettre que les seuls mésons observés au repos (remarques $\overline{P}_{13}$ et $\overline{P}_{177}$) soient tous deux de ce type. Il s'agit plus probablement de coïncidences accidentelles.

Les chiffres signalés ici indiquent que le pourcentage des étoiles d'annihilation accompagnées de mésons K chargés est supérieur ou égal à 4,5 %. Cette valeur est en excellent accord avec celle obtenue par le groupe de Berkeley (³) pour des mésons K identifiés en majorité par g, $p\beta$.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(¹) *Proceedings of the* 1958 *Annual International Conference on High Energy Physics at C. E. R. N.*, p. 85.

(²) W. H. Barkas, R. W. Birge, W. W. Chupp et al., *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1037.

(³) O. Chamberlain, G. Goldhaber, L. Jauneau, T. Kalogeropoulos, E. Segré et R. Silberberg, *Preprint*, août 1958..

(⁴) G. L. Bacchella, A. Berthelot, A. Bonetti et al., *Nuovo Cimento.*, 8, 1958, p. 215.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la reproductibilité des essais en cinétique de décomposition thermique d'un solide pulvérulent.* Note (*) de MM. **René Perret** et **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode des recombinaisons successives permet d'étudier la reproductibilité des essais en cinétique de systèmes hétérogènes. Dans une suite de décompositions, on constate que la vitesse initiale augmente d'une manière systématique d'un essai au suivant. On montre que cette variation de la vitesse initiale suit une loi bien définie et l'on propose une méthode simple pour déterminer sa valeur limite.

Dans une publication antérieure (¹), nous avions préconisé une méthode d'étude de la cinétique d'une réaction de décomposition thermique d'un constituant solide en un autre solide et un gaz.

Cette méthode permet un retour du système soit à l'état initial, soit à des états intermédiaires déterminés, sans lui faire subir aucune autre modification (le choix d'une réaction réversible ne s'impose pas si l'échantillon peut être ramené à l'état initial par un autre moyen). Cette méthode nous avait permis d'étendre la notion d'ordre vrai aux réactions de systèmes hétérogènes.

En faisant subir à un même échantillon une suite de recombinaisons, les décompositions étudiées, toutes faites dans les mêmes conditions, ne sont pas exactement reproductibles; nous avons constaté une évolution progressive des vitesses initiales suivant une loi parfaitement déterminée.

L'appareillage et les méthodes de mesure utilisés ont été précédemment décrits (¹), (²), (³). Les conditions de l'expérience sont les suivantes :

L'échantillon de départ est constitué par des masses de 60 ou 80 mg de bromure cuivrique obtenu par voie sèche et parfaitement anhydre, sous la forme d'une poudre passant au tamis 200. Cet échantillon est disposé sans tassement dans la nacelle hémisphérique de 12 ou 15 mm de diamètre d'une balance à hélice de quartz. Tous les essais ont été faits sous vide, en palier de température à $150° \pm 0°,05$. Les vitesses initiales v_0 sont obtenues (¹) par extra-

polation des droites

$$\log v = f\left(\log \frac{C}{C_0}\right) \qquad \text{pour} \quad \frac{C}{C_0} = 1.$$

On constate une croissance de v_0 (tableau I) en fonction du nombre k de décompositions successives subies par l'échantillon, selon une loi de saturation de la forme $y = y_0(1 - e^{-ax})$, de sorte que la vitesse initiale v_0 tend vers une valeur limite $(v_0)_\infty$ lorsque k devient très grand. Cette limite peut être déterminée par extrapolation de la courbe $v_0 = f(1/k)$, ou mieux de la courbe $\log v_0 = f(1/k)$. Ni l'une ni l'autre de ces fonctions n'étant linéaire, l'extra-

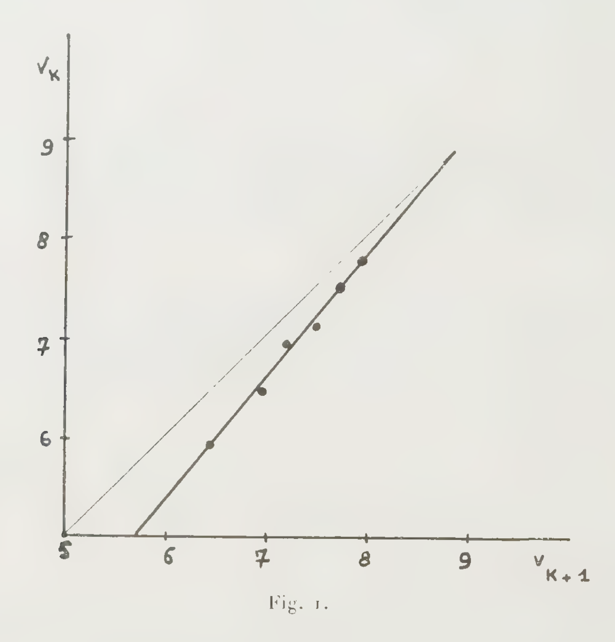


Fig. 1.

polation présente une assez grande incertitude mais permet néanmoins d'obtenir une valeur suffisamment approchée pour constater que les valeurs expérimentales se placent sur une droite d'équation

$$\text{(1)} \qquad \text{Log}[(v_0)_\infty - (v_0)_k] = ak + b.$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme annoncée

$$\text{(2)} \qquad \frac{v_0 - (v_0)_1}{(v_0)_\infty - (v_0)_1} = 1 - e^{a(k-1)}, \qquad \text{avec} \quad v_0 = (v_0)_1 \quad \text{pour } k = 1.$$

TABLEAU I.

k numéro de la décomposition...........	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	∞.
v_0(mg/mn) expérimentale.........	5,95	6,45	7,00	7,08	7,50	7,75	7,95	–
v_0(mg/mn) calculée...............	5,95	6,47	6,90	7,24	7,53	7,76	7,96	8,85

La connaissance de $(v_0)_\infty$ présente une grande importance car on peut

admettre que cette valeur est caractéristique d'un échantillon donné. Nous avons recherché un procédé permettant d'en obtenir une détermination plus précise, tout en n'exigeant qu'un petit nombre de données expérimentales.

Entre deux valeurs $(v_0)_k$ et $(v_0)_{(k+1)}$ de v_0 correspondant à deux décompositions successives, on tire de l'équation (1) la relation

$$\text{Log}\,\frac{(v_0)_\infty-(v_0)_{(k+1)}}{(v_0)_\infty-(v_0)_k}=a \tag{3}$$

qu'on peut écrire, en posant $\log A=-a$:

$$(v_0)_k=A(v_0)_{(k+1)}+(v_0)_\infty(1-A). \tag{4}$$

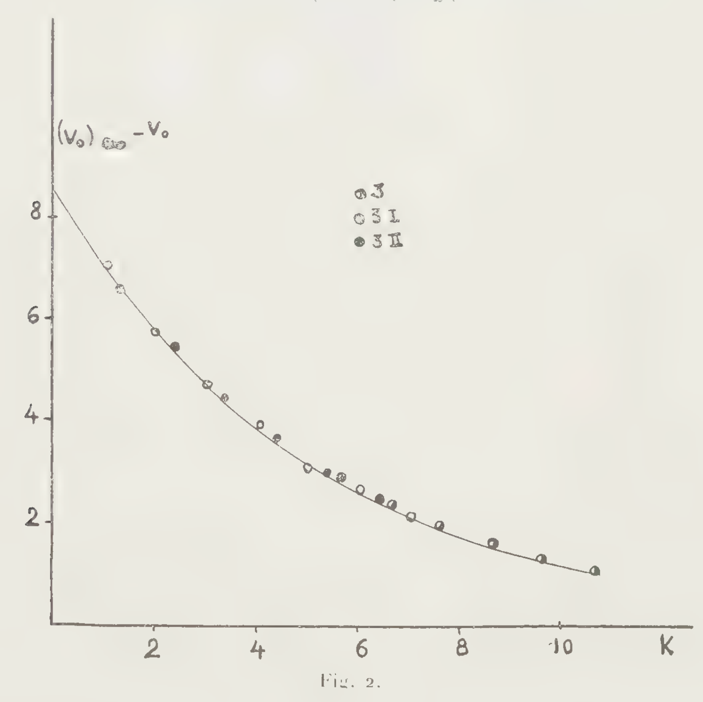


Fig. 2.

De la représentation graphique de cette relation linéaire (*fig.* 1), dans laquelle on porte $(v_0)_{(k+1)}$ en abscisses et $(v_0)_k$ en ordonnées, on déduit le coefficient a de l'exponentielle; la valeur de $(v_0)_\infty$ se calcule directement ou se détermine par l'intersection de la droite obtenue avec la première bissectrice puisque $(v_0)_k$ et $(v_0)_{(k+1)}$ tendent tous deux vers $(v_0)_\infty$ pour $k\to\infty$.

TABLEAU II.

Expériences	3-I.	3-II.	3-III.	3-IV.	3.
$(v_0)_\infty$ (mg/mn)	18,70	13,60	12,20	9,20	8,95
a	0,201	0,203	0,198	0,193	0,195

Nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences en faisant varier soit la

masse de produit, soit le diamètre de la nacelle. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Quel que soit l'échantillon de départ disposé sans tassement dans une nacelle hémisphérique, à la température de nos essais, les points expérimentaux se placent remarquablement sur la courbe théorique $(v_0)_\infty - v_0 = f(k)$ correspondant à l'équation (1), le coefficient de l'exponentielle gardant une valeur constante : $a = -0{,}198$ (*fig.* 2).

2° La valeur de $(v_0)_\infty$ peut différer d'un échantillon à un autre (tableau II), mais pour chaque échantillon, la variation de la vitesse initiale avec le nombre k de décompositions successives suit bien la relation (2).

3° Nos observations nous permettent de préciser que la valeur du coefficient a dépend de la température de l'expérience : le phénomène paraît même pouvoir s'inverser pour des températures plus basses. Nous préciserons cet aspect du problème dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) P. Barret et R. Perret, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 903; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1459.

(2) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 912.

(3) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 376.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption dipolaire des solutions de poly*-L-γ-*glutamate de benzyle*. Note (*) de Mme **Eve Marchal** et M. **Jean Marchal**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude de l'absorption dipolaire des solutions de poly-*L*-γ-glutamate de benzyle dans le mélange chloroforme + 0,5 % de formamide dans le domaine des basses fréquences montre l'existence d'un temps de relaxation correspondant aux rotations des macromolécules assimilables à des bâtonnets autour d'un axe transverse.

Un deuxième mécanisme d'absorption paraît exister entre 50 et 300 kHz.

Les travaux de Doty et coll. (1) ont montré que le poly-*L*-γ-glutamate de benzyle en solution dans certains solvants a un comportement de bâtonnet compatible avec le modèle de structure polypeptidique en hélice α de L. Pauling et R. B. Corey (2). Il était intéressant de confirmer ce comportement par l'étude des propriétés de l'absorption dipolaire des solutions dans le domaine des basses fréquences.

Pour cette étude, nous avons utilisé le comparateur d'admittances récemment mis au point par A. Lebrun et R. Liebaert (3), (4) et des solutions de poly-*L*-γ-glutamate de benzyle dans le chloroforme contenant 0,5 % en volume de formamide ce qui évite la formation d'agrégats (1). M. G. Spach avait mis à notre disposition trois fractions de ce polymère dont les masses moléculaires étaient égales à 76 000, 135 000 et 250 000. Les mesures ont été effec-

tuées à la température de 25 °C et à des concentrations en volume voisines de 0,5, 1 et 2 %. Les résultats ont été représentés par les diagrammes de Cole et Cole : $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, les diagrammes linéaires : $\varepsilon' = f(\omega\varepsilon'')$ et linéaires inverses : $\varepsilon' = f(\varepsilon''/\omega)$ dans lesquels ε' et ε'' représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire du pouvoir inducteur spécifique des solutions et ω la pulsation du champ électrique appliqué.

Il semble possible d'interpréter ces résultats en admettant l'existence de deux fréquences critiques $f'c_1$ et $f'c_2$ qui correspondent à deux mécanismes d'absorption distincts, chacun d'eux pouvant être caractérisé par un temps de relaxation. Les valeurs de ces fréquences, déterminées en fonction de la masse moléculaire et de la concentration, sont rassemblées dans le tableau.

M.	Conc. $\frac{\text{poids}}{\text{vol.}}$ (%).	$f'c_1$ (kHz).	f'_0c_1 (kHz).	fc_1 (kHz).	$f'c_2$ (kHz).
76 000........	2	15	–	–	250 ± 50
	1	20	–	–	
	0,5	25	–	–	
	0	–	42 ± 15	60 ± 20	
135 000........	2	5	–	–	150 ± 50
	1	7	–	–	
	0,5	12	–	–	
	0	–	14 ± 3	13 ± 4	
250 000........	2	1	–	–	60 ± 30
	1	1,6	–	–	
	0,5	2,4	–	–	
	0	–	3,5 ± 1,5	2,1 ± 0,6	

La fréquence critique la plus basse $f'c_1$ pourrait correspondre aux rotations autour d'un axe transverse des macromolécules assimilées à des bâtonnets ou même à des ellipsoïdes allongés. Si nous utilisons soit la formule de F. Perrin [5] :

$$fc_1 = \frac{3\mathrm{KT}\left(2\ln 2\frac{a}{b} - 1\right)}{16\pi^2\eta a^3}$$

relative à un ellipsoïde d'allongement a/b placé dans un solvant de viscosité η à la température T, soit la formule de J. M. Burgers [6]

$$fc_1 = \frac{3\mathrm{KT}}{16\pi^2\eta}\,\frac{2\ln 2\frac{a}{b} - 1,6}{a^3}$$

relative à un cylindre de révolution, nous pourrons comparer les valeurs théoriques fc_1 et les valeurs expérimentales des fréquences critiques si nous connaissons les dimensions des particules. Nous admettrons que les dimensions en solution sont les mêmes que celles qu'on détermine sur des fibres

ou des films orientés par la diffraction des rayons X, soit $2a$ égal au produit de 1,5 Å par le degré de polymérisation et $2b$ égal à 15 Å ([7]). Les deux formules donnent pratiquement le même résultat. Les valeurs théoriques que nous avons caclulées sont rassemblées dans la 4e colonne du tableau à côté des résultats $f'_0 c_1$ de l'extrapolation à concentration nulle des valeurs expérimentales $f' c_1$ qui figurent dans la 2e colonne. Nous avons tenu compte dans ce calcul de l'imprécision de la valeur de $2a$ due à l'erreur voisine de ± 10 % commise sur la masse moléculaire déterminée par des mesures de la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions. Nous avons calculé par conséquent les valeurs extrêmes de fc_1 pour chaque fraction. La confrontation de ces valeurs et des résultats expérimentaux $f'_0 c_1$ montre que l'accord est satisfaisant ce qui justifie notre interprétation.

Si l'interprétation des valeurs $f' c_1$ est aisée car la symétrie hélicoïdale des macromolécules leur confère un moment électrique dirigé suivant l'axe de l'hélice α, il n'en est pas de même pour les valeurs $f' c_2$ car cette même symétrie est incompatible avec l'existence d'un moment électrique dirigé dans une direction radiale privilégiée. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle le deuxième temps de relaxation serait dû à des rotations des macromolécules autour de leur grand axe semble devoir être rejetée.

Il n'a pas été possible, aux erreurs d'expérience près, de mettre en évidence une variation de $f' c_2$ avec la concentration ni une variation du rapport $\varepsilon''_{\max_1}/\varepsilon''_{\max_2}$ des valeurs de ε'' aux fréquences critiques $f' c_1$ et $f' c_2$ mesurées sur chaque solution en fonction de la concentration et en fonction de la masse moléculaire du polymère. Si ces deux faits sont confirmés par des mesures plus précises, l'existence du deuxième temps de relaxation ne peut être expliquée ni par une formation d'agrégats dépendant de la concentration ni par l'existence aux extrémités des hélices d'un certain nombre de chaînons moins organisés dont le moment électrique n'est pas colinéaire à celui de l'hélice.

On est donc conduit à envisager deux hypothèses pour expliquer ce deuxième temps de relaxation :

1° la cause du phénomène est un certain taux d'irrégularités de structure des bâtonnets qui entraîne le changement d'orientation de segments consécutifs et l'apparition d'une dissymétrie.

2° les hélices sont suffisamment souples pour permettre des déformations des bâtonnets.

Ce n'est qu'une étude plus complète à des concentrations plus faibles, en fonction de la masse moléculaire, du solvant, et aussi de la nature du polypeptide étudié, qui permettra de préciser les hypothèses que nous avons faites.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4493; P. Doty, J. H. Bradbury et A. M. Holtzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 947.

(2) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 37, 1951, p. 241.

(3) A. Lebrun et R. Liebaert, *Comparateurs d'admittances pour les fréquences comprises entre* 0,1 Hz *et* 200 MHz, Colloque A. M. P. E. R. E., Paris, juillet 1958.

(4) MM. les Professeurs Arnoult et Lebrun ont bien voulu nous accueillir au Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille pour faire ces mesures.

(5) F. Perrin, *J. Phys.*, 5, 1934, p. 497.

(6) J. M. Burgers, *Verband der Kon. Nederl. Akad. v. Wetensch., Afd. Natuurk.* (Eerste Sectie), Dl. 16, n° 4, chap. III, p. 15.

(7) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 30.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Constantes relatives d'acidité dans l'alcool tertioamylique.* Note (*) de Mlle **Claude Jacquinot** et M. **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes d'ionisation de quelques acides très faibles ont été déterminées en solution dans l'alcool tertioamylique, en présence de tertioamylate de sodium. Les résultats obtenus permettent d'attribuer à la nitro-2 diphénylamine un pK de 18,80, à la *p*-nitraniline, 18,95 et à l'*o*-nitraniline, 19,40.

Nous avons utilisé l'alcool tertioamylique pour mesurer les constantes d'ionisation relatives de quelques acides très faibles dont certains sont déjà utilisés comme indicateurs (1) de « fin de titrage », mais sur lesquels il n'existe aucune donnée numérique. Cet alcool tertiaire est en effet moins acide que l'éthanol, l'isopropanol et les propriétés basiques du tertioamylate de sodium sont déjà utilisées en synthèse organique (2).

Le composé le moins acide dont la constante d'ionisation ait pu ainsi être atteinte est l'*o*-nitraniline et le plus acide étant la nitro-4 diphénylamine, 250 fois plus forte environ.

Principe des mesures. — L'alcool tertioamylique est certainement un solvant de très faible produit ionique, mais sa valeur n'a jamais été mesurée, de sorte que seules les constantes relatives d'acidité ont été calculées. Une détermination ultérieure de ce produit ionique permettra de calculer les constantes d'ionisation thermodynamiques dans l'alcool tertioamylique, à partir de nos résultats expérimentaux.

Les composés étudiés sont extrêmement peu dissociés dans l'alcool tertioamylique pur, mais réagissent avec le tertioamylate de sodium suivant la réaction

$$AH + RO^- \rightleftharpoons A^- + ROH,$$

la constante d'équilibre $K_H = (A^-)/(AH)(RO^-)$ représente l'inverse de la constante de solvolyse dans l'alcool considéré. Elle permet d'obtenir la constante d'ionisation de l'acide si le produit ionique du solvant K_s est connu, par la relation

$$K_a = K_H . K_s.$$

Les relations habituellement utilisées dans l'eau conduisent à la relation

$$K_H = \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{1}{b-(A^-)}$$

dans le cas où K_s est très petit.

α étant le coefficient d'ionisation, et b la concentration du tertioamylate de sodium.

Les expériences ont toujours été conduites avec des concentrations de tertioamylates de sodium grandes devant celles des acides étudiés pour que la quantité (A^-) soit négligeable devant b dans l'expression de K_H.

Les acides étudiés sont extrêmement faibles de sorte que, même pour des solutions concentrées en tertioamylate de sodium, il n'est pas possible d'obtenir l'acide entièrement sous forme d'ion A^-, mais qu'on est toujours en présence d'un mélange $A^- + AH$. Aussi ne nous a-t-il pas été possible de mesurer directement le coefficient d'absorption ε_i correspondant à l'ion, de manière à calculer le taux d'ionisation α pour des solutions partiellement neutralisées.

Pour la détermination de ε_i nous avons employé la méthode d'extrapolation suivante

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_i K_H b}$$

déjà utilisée dans des travaux antérieurs [3] où ε' représente le coefficient d'absorption réel mesuré, ε_i le coefficient d'absorption de l'ion impossible à atteindre directement. Cette formule n'est utilisable ainsi que dans le cas où ε_m (coefficient d'absorption de la forme non dissociée AH) est nul pour la longueur d'onde utilisée. Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon, avec des cellules de quartz d'épaisseur $e = 1$ cm, hermétiquement fermées, à la température $t = 20°$ C.

La concentration des solutions de tertioamylate de sodium étaient comprises entre 10^{-3} et 1 N. Elles furent préparées par attaque par le sodium de l'alcool tertioamylique très pur dans un double appareil à distiller et sous atmosphère inerte d'azote pur. Les solutions sont extrêmement fragiles et se troublent à la moindre trace de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Toutes les manipulations ont dû être effectuées à l'abri de l'air dans une enceinte spécialement déshydratée, décarbonatée, et saturée de vapeur d'alcool tertioamylique.

Résultats. — Les différentes expériences ont été résumées dans les tableaux suivants :

o-nitraniline :

$\lambda = 4750$ Å.

b.	ε'.	K_{II}.
1 N	7 300	7,02
0,520 N	6 200	5,56
0,412 N	6 080	6,54
0,229 N	5 333	7,77
0,127 N	3 475	5,63
0,070 N	3 200	8,45

ce qui conduit aux valeurs 8340 pour ε_i et 7 pour K_{II}.

p-nitraniline :

$\lambda = 4250$ Å.

b.	ε'.	K_{II}.
0,007 N	3 040	20,04
0,0165 N	5 560	18,4
0,031 N	8 800	19,3
0,050 N	11 700	19,35
0,370 N	20 800	18,75

d'où les valeurs de ε_i et K_{II} : $\varepsilon_i = 23\,800$; $K_{II} = 19,5$.

La métanitraniline est trop peu acide pour avoir fait l'objet de déterminations.

Nitro-2 diphénylamine :

$\lambda = 5\,350$ Å.

b.	ε_i.	K_{II}.
0,0121 N	3 590	29,5
0,0162 N	4 275	29,2
0,0490 N	7 850	29,2
0,0900 N	9 700	32,5

ce qui donne

$$\varepsilon_i = 13\,300 \quad \text{et} \quad K_{II} = 30,4.$$

Nitro-4 diphénylamine. — Ce composé est déjà beaucoup plus acide et l'on peut obtenir directement la valeur de ε_i sans extrapolation. A partir d'une certaine concentration en amylate, ε' ne varie plus et est égal à ε_i.

$\lambda = 4\,700$ Å.

b.	α.	K_{II}.
0,0012 N	0,66	1 600
0,0030 N	0,83	1 630
0,0045 N	0,89	1 750
0,0060 N	0,92	1 920

avec 1 750 comme valeur moyenne de K_{II}.

COMPARAISON AVEC LES CONSTANTES DÉTERMINÉES DANS D'AUTRES SOLVANTS. — Les constantes d'ionisation de la nitro-4 diphénylamine et de la nitro-2 diphénylamine avaient déjà été mesurées dans l'amino-2 éthanol où les pK thermodynamiques sont respectivement : 4,16 et 6,01. Les différences ent e ces deux pK dans l'aminoéthanol et dans l'alcool tertioamylique sont sensiblement les mêmes (1,85 et 1,76) malgré la nette différence de constantes diélectriques (37,2 et 5,9).

Cette similitude de variation de pK dans différents solvants, qui a déjà été constatée pour un certain nombre d'acides, à condition qu'ils soient de types très voisins, permet d'attribuer (si la valeur du pK de la nitro-4 diphénylamine est de 17 rapportée à l'eau) les valeurs de 18,80 pour la nitro-2 diphénylamine, 18,95 pour la paranitraniline et 19,40 pour l'orthonitraniline.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) J. S. FRITZ, *Acid.-Base titrations in non-aqueous solvents*, Columbus, 1952.

(2) J. M. CONIA, *Ann. Chim.*, **8**, 1953, p. 709.

(3) R. SCHAAL et F. MASURE, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 501.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure de plombates et stannates alcalino-terreux du type* A_2BO_4. Note (*) de MM. **RAYMOND WEISS** et **RENÉ FAIVRE**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont préparé par voie sèche les composés suivants : Ba_2PbO_4, Sr_2SnO_4, Ba_2SnO_4, Ca_2SnO_4, Sr_2PbO_4 et Ca_2PbO_4. Ils ont déterminé la structure quadratique du type K_2NiF_4 des trois premiers; les trois autres sont vraisemblablement hexagonaux ou pseudo-hexagonaux.

Préparation. — On effectue, par voie sèche, la réaction

$$BO + 2AO_2 \rightarrow A_2BO_4 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (A = Ca \text{ ou } Sr \text{ ou } Ba ; B = Pb \text{ ou } Sn)$$

en frittant sous 50 kg/mm² les protoxydes PbO ou SnO avec les bioxydes CaO_2, SrO_2 ou BaO_2 puis en chauffant le mélange pendant 24 h à 800° C dans un courant d'azote pur et sec. La perte d'oxygène mesurée correspond bien à celle qu'indique l'équation de réaction.

L'interprétation des clichés de Debye-Scherrer conduit aux résultats suivants : Ba_2PbO_4, Sr_2SnO_4 et Ba_2SnO_4 sont quadratiques;

Ca_2PbO_4 est vraisemblablement hexagonal cependant que Sr_2PbO_4 et Ca_2SnO_4 ont une symétrie orthorhombique pseudohexagonale. Nous avons établi la structure détaillée des trois composés quadratiques. Le tableau I donne les valeurs des paramètres *a* et *c* définissant la maille quadratique, la densité macroscopique D*m* et montre que la maille contient deux groupes A_2BO_4.

TABLEAU I.

Paramètres cristallins et nombre Z de groupes A_2BO_4 contenus dans la maille des plombates et stannates quadratiques.
(Unités : angströms absolus).
Anticathode de cuivre. Rayonnement K_{α_1} ($\lambda K_{\alpha_1} = 1,5405$ Å). Chambre à focalisation de Guinier Seeman-Bohlin (diamètre 100 mm) à monochromateur à quartz courbe.

A_2BO_4.	a (Å).	c (Å).	V (Å)³.	Dm (g/ml).	Z.	Dx (g/ml).
Ba_2PbO_4	4,296 ± 0,003	13,30 ± 0,01	245,4 ± 1,8	7,16 ± 0,04	1,95 ≠ 2	7,34
Sr_2SnO_4......	4,037 ± 0,003	12,53 ± 0,01	204,1 ± 1,7	5,65 ± 0,03	1,97 ≠ 2	5,78
Ba_2SnO_4.....	4,130 ± 0,003	13,27 ± 0,01	226,3 ± 1,7	6,67 ± 0,03	2	6,67

L'extinction systématique des interférences hkl telles que $h+k+l$ soit impair montre que le réseau est centré. Nous avons pensé que la structure de ces composés est analogue à celle de K_2NiF_4 (1), (2), (3) de groupe spatial $I4/mmm = D_{4h}^{17}$.

Dans cette hypothèse, les positions des ions A^{2+}, B^{4+} et O^{2-} seraient :

4. A^{2+}.....	$\pm(0\ 0\ z)$	$\pm\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z\right)$	position (e) de Wyckoff
2. B^{4+}.....	$(0\ 0\ 0)$	$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$	» (a) »
4. O^{2-}	$\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)\left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$	$\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$	» (c) »
4. O^{2-}	$\pm(0\ 0\ z')$	$\pm\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z'\right)$	» (e) »

La comparaison des intensités calculées et des intensités mesurées par enregistrement microphotométrique des raies, vérifie cette hypothèses pour les valeurs suivantes des paramètres z et z' :

$z = 0,355$, $z' = 0,155$ pour Ba_2PbO_4 et Ba_2SnO_4;
$z = 0,353$, $z' = 0,153$ pour Sr_2SnO_4.

TABLEAU II.

Valeurs du facteur résiduel R *et des écarts quadratiques moyens* σ *des positions des ions.*

A_2BO_4.	$R = \frac{\Sigma([Fm]-[Fc])}{\Sigma[Fm]}$.	$\sigma_{A^{2+}}$ (Å).	$\sigma_{B^{4+}}$ (Å).	$\sigma_{O^{2-}}$ (Å).
Ba_2PbO_4......	0,09	0,0015	0,0006	0,060
Sr_2SnO_4......	0,07	0,0016	0,0011	0,032
Ba_2SnO_4.......	0,09	0,0011	0,0014	0,040

Le tableau II montre que le facteur résiduel $R = (\Sigma[Fm] - \Sigma[Fc])/\Sigma[Fm]$ est inférieur à 0,10 dans les trois cas. L'écart quadratique moyen σ de la position d'un ion a été déterminé en admettant que σFm est indépendant de Fm (4). L'erreur sur les positions des ions lourds est du même ordre de

grandeur que l'erreur sur les paramètres *a* et *c* définissant la maille; l'erreur sur les positions des oxygènes atteint ± 0,03 Å dans le cas le plus défavorable (Ba_2PbO_4). Le tableau III donne les distances interatomiques observées dans ces trois composés.

TABLEAU III.

Valeurs des distances interatomiques mesurées.

A_2BO_4.	A-O (Å).	B-O (Å).	O-O (Å).	A-A (Å).
Ba_2PbO_4	2,66 ± 0,04	2,15 ± 0,03	3,04 ± 0,06	3,84 ± 0,01
	2,88 ± 0,04	2,07 ± 0,03	2,98 ± 0,06	
Sr_2SnO_4	2,51 ± 0,025	2,02 ± 0,015	2,86 ± 0,03	3,68 ± 0,01
	2,73 ± 0,025	1,91 ± 0,015	2,78 ± 0,03	
Ba_2SnO_4	2,65 ± 0,03	2,06 ± 0,02	2,91 ± 0,04	3,84 ± 0,01
	2,82 ± 0,03	-		

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) D. BALZ et K. PLIETH, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 545.

(2) S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER, *Acta Crystallographica*, 10, 1957, p. 538.

(3) A. RABENAN et P. ECKERLIN, *Acta Crystallographica*, 11, 1958, p. 304.

(4) H. LIPSON et W. COCHRAN, *The crystalline state*, 3, p. 288

(*Faculté des Sciences et École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la geissospermine.* Note (*) de M. **MAURICE-MARIE JANOT**, **ROBERT GOUTAREL**, **ALAIN LE HIR** et **FRANCIS PUISIEUX**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux « moitiés » de la geissospermine : geissoschizoline et geissoschizine sont unies par une fonction éther, et les deux autres atomes d'oxygène appartiennent à une fonction ester.

La geissospermine a été isolée par O. Hesse en 1877 (1) des écorces de « pao-pereira » [*Geissospermum læve* (Vellozo) Baillon] (Apocynacée brésilienne). A. Bertho et ses collaborateurs (2), puis K. Wiesner, W. Rideout et J. A. Manson (3) lui attribuèrent la formule brute $C_{40}H_{50}O_3N_4$ et montrèrent que cet alcaloïde peut être scindé en deux parties : l'une indolique avec un OCH_3, l'autre indolinique avec un $N-CH_3$.

Récemment, H. Rapoport, T. P. Onak, N. A. Hughes et M. G. Reinecke (4) ayant hydrolysé la geissospermine par l'acide chlorhydrique concentré dans des conditions déterminées ont isolé trois produits de scission, cristallisés : la geissoschizoline $C_{19}H_{26}ON_2$, la geissoschizine $C_{21}H_{24}O_3N_2$ et l'apogeissoschizine $C_{21}H_{22}O_2N_2$ avec des rendements respectifs de 50, 20 et 20 %. Il est vraisemblable que l'apogeissoschizine est un produit d'hydrolyse plus poussée

de la geissoschizine. La geissoschizine et la geissoschizoline formeraient les deux « moitiés » de la geissospermine dont la formule devient alors $C_{40}H_{48}O_3N_4$, compatible avec les résultats analytiques.

Nos propres travaux, menés simultanément, confirment cette hypothèse : par hydrolyse de la geissospermine dans l'acide chlorhydrique $2n$, nous avons obtenu un mélange en quantités équivalentes de geissoschizoline et de geissoschizine, tandis que par action de l'acide chlorhydrique fumant, la plus grande partie de la geissoschizine est remplacée par de l'apogeissoschizine.

Geissospermine : F 213-214°, $[\alpha]_D^{20}$-101° (éthanol, $c=1$), $C_{40}H_{48}O_3N_4$, calculé %, C 75,91; H 7,65; N 8,85; O 7,59; OCH_3 4,90; 2 C—(CH_3) 4,74; 2 H 0,32; trouvé %, C 76,0-76,1; H 7,7-7,6; N 9,0; O 7,9; OCH_3 5,0; C—(CH_3) 3,21; H 0,25-0,38.

Le spectre ultraviolet de la geissospermine correspond à la sommation de deux chromophores : l'un indolinique, l'autre indolique. Le spectre infrarouge présente à 1725 cm^{-1} une bande C=O.

Geissoschizoline : F 124-126° (produit desséché), $[\alpha]_D^{21}+32°$ (éthanol, $c=1$) $C_{19}H_{26}ON_2$, calculé %, C 76,47; H 8,78; N 9,39; N—(CH_3) 5,03; C—CH_3) 5,03; 3 H 1,04; trouvé %, C 76,8; H 8,9; N 9,4; N—(CH_3) 1,44; C—(CH_3) 3,72 : le groupe C—(CH_3) fait partie d'une chaîne éthyle « angulaire » (méthode de Kuhn-Roth modifiée) ([5]); H 1,03. Spectre ultraviolet indolinique, max : λ 247 mμ, log ε 3,94; λ 300 mμ, log ε 3,55; spectre infrarouge : pas d'absorption dans la région des carbonyles.

Geissoschizine : F 191-193°; $[\alpha]_D^{21}+115°$ (éthanol, $c=1$); $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,86; N 7,95; OCH_3 8,80; 2 H 0,58; C—(CH_3) 4,28; trouvé %, C 71,9; H 6,9; N 8,1; OCH_3 8,8; H 0,60; C—(CH_3) 3,46 : ce groupe C—CH_3 fait partie d'un méthyl « angulaire ». Spectre ultraviolet, max : λ 224 mμ, log ε 4,57; λ 268 mμ, log ε 4,15; modifié en milieu alcalin, max : λ 228 mμ, log ε 4,66; λ 277 mμ, log ε 4,50. Spectre infrarouge (cristaux en suspension dans le nujol) : une forte bande d'absorption à 1650 cm^{-1} et pas d'absorption à 1725 cm^{-1}.

La geissoschizine donne un chlorhydrate de dinitro-2.4 phénylhydrazone F 198°. La réaction de Tollens est nettement positive. La geissoschizine est soluble dans les solutions aqueuses de soude desquelles elle est précipitée par addition de chlorure d'ammonium, ce qui permet de la séparer facilement de la geissoschizoline.

La geissoschizine par $LiAlH_4$ conduit à deux produits de réduction cristallisés : le plus abondant F 248°, de formule brute $C_{20}H_{24}ON_2$, calculé %, C 77,88; H 7,84; N 9,08; trouvé %, C 78,3; H 7,9; N 8,9; pas de méthoxyle; le second F 200-205° : $C_{20}H_{26}ON_2$, calculé %, C 77,38; H 8,44; trouvé %, C 77,10 — 77,06; H 8,21 — 8,31. Les spectres ultraviolets de ces deux dérivés sont typiquement indoliques et leurs spectres infrarouges ne présentent pas d'absorption dans la région des carbonyles. Par contre, le produit de réduction

(amorphe) de la geissoschizine par le borohydrure de potassium à un spectre infrarouge avec une bande d'absorption à 1720 cm^{-1}.

Apogeissoschizine : Chlorhydrate cristallisé dans l'éther-métanol : F 145°, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, ClH, calculé %, C 68,00; H 6,25; N 7,55; OCH_3 8,37; trouvé %, C 68,0; H 6,2; N 8,0; OCH_3 8,4. Spectre ultraviolet : λ 220 mμ, log ε 4,39; λ 275 mμ, log ε 4,26; λ 325 mμ, log ε 4,24. Spectre infrarouge : deux fortes bandes à 1695 et 1625 cm^{-1} pouvant correspondre à une fonction ester conjuguée à une double liaison.

L'apogeissoschizine n'a pas de caractère cétonique. Elle est réduite par $LiAlH_4$ en un dérivé cristallisé F 245°, de formule $C_{20}H_{22}ON_2$: calculé %, C 78,40; H 7,24; N 9,14; « H » mobile 0,33; trouvé %, C 78,5; H 7,2; N 9,0; « H » mobile 0,31 — 0,39; pas de méthoxyle. Spectre ultraviolet, max : λ 228 μm, log ε 4,31; λ 258 mμ, log ε 4,34; λ 300 mμ, log ε 4,00. Spectre infrarouge : une faible bande à 1680 cm^{-1}.

De ces investigations préliminaires, on peut déduire que dans la geissospermine $C_{40}H_{48}O_3N_4$, les deux moitiés sont unies par une fonction éther, les deux autres atomes d'oxygène appartenant à une fonction ester méthylique.

La fonction ester est difficilement saponifiable, mais elle peut être mise en évidence par $Li\,Al\,H_4$ qui conduit au *geissospermol* F 180-182°, $[\alpha]_D^{20}$ — 82° (éthanol, $c = 1$), $C_{39}H_{48}O_2N_4$, 1/2 C_2H_5OH, calculé %, C 76,51; H 8,18; N 8,92; trouvé %; C 76,5-76,4; H 8,1-8,5; N 8,9-9,1. Dans le geissospermol, il n'y a plus de OCH_3 et la bande ester a disparu.

L'hydrolyse acide de la fonction éther fait apparaître une fonction alcool dans la geissoschizoline et un carbonyle facilement énolisable dans la geissoschizine.

La réaction nettement acide de la forme énol peut s'expliquer par la présence d'un groupement insaturé en β, vraisemblablement la fonction ester.

De nombreux arguments plaident en faveur de l'enchaînement :

$$H_3COOC-CH-C=O \rightleftharpoons H_3COOC-C=C-OH$$

dans la geissoschizine. Le spectre infrarouge de celle-ci présente une forte bande à 1650 cm^{-1} pouvant correspondre à une chélation entre l'ester et l'énol, avec modification de l'absorption du carbonyle de l'ester. La bande ester à 1720 cm^{-1} réapparaît dans la dinitro-2.4 phénylhydrazone, ou par réduction de la fonction cétone ou aldéhyde par le borohydrure de potassium. Les bandes des deux fonctions disparaissent par réduction par l'hydrure d'aluminium-lithium.

D'autre part, il est à noter que les produits de réduction de la geissoschizine par le borohydrure de potassium et par l'hydrure d'aluminium-lithium ont un spectre ultraviolet typiquement indolique, correspondant au second chromophore de la geissospermine.

L'hydrolyse de cet alcaloïde est donc accompagnée d'un réarrangement de

la structure indolique avec transposition au niveau du système ester-énol, le spectre ultraviolet de la geissoschizine étant différent de celui d'un chromophore indolique. Ce réarrangement doit être encore plus profond dans le cas de l'apogeissoschizine, dont la formule brute correspond à une anhydrogeissoschizine.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Ber.*, 10, 1877, p. 2162; *Lieb. Ann.*, 220, 1880, p. 141.

(2) A. Bertho et G. Von Schuckmann, *Ber.*, 64, 1931, p. 2278; A. Bertho et F. Moog, *Lieb. Ann.*, 509, 1934, p. 241; A. Bertho et H. F. Sarx, *Lieb. Ann.*, 556, 1944, p. 22.

(3) *Experientia*, 9, 1953, p. 369.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1601.

(5) H. Bickel, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 649; F. Percheron, R. Goutarel et C. Conreur, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1198.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les trois p-tolyl tétraphénylcyclopentadiènols et leur photooxydation.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **André Ranjon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation de ces carbinols à partir de la tétracyclone et des deux analogues *p*-tolylés en 2 ou 3. Chaque photooxyde de carbinol n'a été obtenu que sous l'une des deux structures stéréoisomères possibles. Scission acide de chaque photooxyde en tétraarylfuranne et acide aromatique.

Une étude antérieure (1) du comportement photochimique de composés cyclopentadiéniques a conduit à deux résultats inattendus.

Le photooxyde du pentaphénylcarbinol, I, se décompose sous l'action des acides en donnant du tétraphénylfuranne, II, et de l'acide benzoïque.

L'éther méthylique du même carbinol, III, ne fournit pas de photooxyde; la lumière, même en l'absence d'oxygène, le scinde en pentaphénylcyclopentadiène, IV, et méthanal.

Le mécanisme proposé (2), pour expliquer cette curieuse réaction de photolyse, fait intervenir un transfert d'un des atomes d'hydrogène du méthoxyle sur l'un des carbones voisins (en 2 ou 5) du cycle pentagonal.

En vue de vérifier cette hypothèse, cette étude a été étendue à des éthers méthyliques de pentaarylcyclopentadiènols moins symétriques que le carbinol pentaphénylé I. Chacun des phényles de ce dernier a tout d'abord été remplacé par un reste *p*-tolyle. Les trois carbinols monotolylés en 1, 2 ou 3, et tétraphénylés, ont été préparés. Ces trois corps ont été obtenus par action d'aryllithiens sur les trois tétraarylcyclopentadiènones correspondantes, c'est-à-dire la tétracyclone simple, V (3), et les deux composés monotolylés isomères VI et VII (4).

Le *p*-tolyl-1 tétraphényl-2.3.4.5 cyclopentadiènol-1, V*a*, $C_{36}H_{28}O$, se présente sous forme de prismes hexagonaux incolores (*n*-propanol). Il est dimorphe : première fusion instantanée à 188-189°, resolidification et seconde fusion à 199-200°. Les solvants usuels ne le solvatent pas.

Les deux autres carbinols tolylés en position 2 ou 3, VI *a* et VII *a*, donnent des solvates (méthanol, éthanol, *n*-propanol, éther) avec une facilité telle qu'il est difficile de les obtenir, à l'état cristallisé, non solvatés. Avec le méthanol, ces solvates comportent des quantités équimoléculaires de solvant et de carbinol. La désolvatation par chauffage sous vide ne conduit qu'à des produits amorphes, qu'il faut traiter par de l'éther de pétrole (É 45-65°) pour provoquer la formation de cristaux non solvatés.

Le *p*-tolyl-2 tétraphényl-1.3.4.5 cyclopentadiènol-1, VI *a*, $C_{36}H_{28}O$, fond à 153-154°; solvaté par le méthanol, il fond vers 120-125° (déc.).

Le *p*-tolyl-3 tétraphényl-1.2.4.5 cyclopentadiènol-1, VII *a*, $C_{36}H_{28}O$, fond à 170°; le solvate avec le méthanol fond également vers 120-125° (déc.).

Les structures de ces trois carbinols ont été confirmées en préparant leurs photooxydes, puis en dégradant ces derniers en milieu acide.

Ces photooxydes s'obtiennent par irradiation (environ 25 mn pour 100 ml) de solutions au millième des carbinols dans le sulfure de carbone, au moyen de lampes « Episcope » Philips (une lampe de 1 kW et deux de 0,5 kW). Les rendements sont de l'ordre de 80 %.

Le photooxyde provenant du carbinol tolylé en position 1, V *b*, $C_{36}H_{28}O_3$, est dimorphe. Nous avons obtenu, d'une part des prismes rectangulaires de F_{inst} 179-180° (déc.) et, d'autre part, une autre forme (microcristaux) de F_{inst} 154-156°. Cette dernière se solvate facilement par l'éther (molécule à molécule) en donnant des aiguilles ou bâtonnets de F_{inst} 104-106° (déc.). Ce solvant peut être éliminé par un simple lavage à l'éther de pétrole (É 30-50°).

La forme haute est obtenue lorsqu'on traite par du sulfure de carbone le produit amorphe provenant de l'évaporation de la solution irradiée, la cristallisation étant provoquée par addition d'éther de pétrole (É 30-50°). Si l'on traite, au contraire, le résidu par l'éther, on obtient le corps solvaté, F_{inst} 104-106°.

A cause de la grande sensibilité à la chaleur de ces différentes formes cristallines, qui oblige à opérer à des températures peu élevées, il a été assez difficile de passer d'une forme à l'autre par dissolution dans différents solvants.

La transformation, en la forme haute F_{inst} 179-180°, de la forme basse non solvatée (F_{inst} 154-156°), ainsi que de son solvate par l'éther (F_{inst} 104-106°), a été effectuée par dissolution dans le sulfure de carbone, concentration sous vide à 30-35°, et addition d'éther de pétrole (É 30-50°), avec amorçage.

Le passage inverse est réalisé en dissolvant le corps à haut point de fusion dans la pyridine. L'évaporation du solvant, la redissolution dans l'éther anhydre et l'amorçage, conduisent au photooxyde solvaté (F_{inst} 104-106°). Ces transformations réversibles montrent bien que nous sommes en présence d'un dimorphisme, et non pas d'un exemple de la stéréoisomérie que laisse prévoir la formule générale de tous les photooxydes des carbinols (hydroxyle en cis ou en trans par rapport au pont oxydique), et qu'on n'a pas encore observée [1].

($\Phi = C_6H_5$; $T = p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$)

Nous n'avons pas cherché à obtenir plusieurs formes cristallines avec les deux autres photooxydes; nous avons utilisé la technique qui donne la forme haute avec le photooxyde précédent.

Le photooxyde tolylé en position 2, VI*b*, $C_{36}H_{28}O_3$, cristallise, non solvaté, à partir du mélange sulfure de carbone-éther de pétrole; F_{inst} 174-176° (déc.). Son isomère tolylé en position 3, VII *b*, $C_{36}H_{28}O_3$, obtenu dans les mêmes conditions, fond instantanément à 202-204° (déc.).

L'acide acétique, lentement à froid, en quelques secondes à l'ébullition, scinde, avec des rendements presque quantitatifs, chacun des trois photooxydes ci-dessus, avec formation d'un tétraarylfuranne et d'un acide aromatique.

Le photooxyde qui provient du carbinol tolylé en position 1, V *b*, fournit du tétraphénylfuranne, II, F_{inst} 171-172°, et de l'acide *p*-toluique, F_{inst} 179-180°.

La scission acide du photooxyde tolylé en 2, VI *b*, conduit à l'acide benzoïque, F_{inst} 121-122°, et au *p*-tolyl-2 triphényl-3.4.5 furanne, VI *c*, $C_{29}H_{22}O$, qui était inconnu; aiguilles incolores (acide acétique), F_{inst} 147-148°.

Avec le photooxyde tolylé en position 3, VII *b*, on obtient de l'acide benzoïque et le *p*-tolyl-3 triphényl-2.4.5 furanne, VII *c*, $C_{29}H_{22}O$, également inconnu. Celui-ci, cristallisé dans l'éthanol, est dimorphe; il fond instantanément à 156-157°, resolidification et nouvelle fusion à 162-163°.

Les résultats de ces scissions confirment les structures des trois carbinols préparés et également l'hypothèse émise [1] du départ du carbone porteur de l'hydroxyle avec le reste acide.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

[1] CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1170; J. AUBRY, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

[2] CH. DUFRAISSE, *Experientia*, Supplementum II, 1955, p. 30.

[3] W. DILTHEY et F. QUINT, *J. prakt. Chem.*, **128**, 1930, p. 139.

[4] S. B. COAN, D. E. TRUCKER et E. I. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 900.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le pyrosulfate diméthylique dans la préparation des diarylsulfones.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Robert Joly** et **Robert Bucourt** [1], présentée par M. Charles Dufraisse.

La 4.4'-dichloro diphénylsulfone a été obtenue avec un rendement de 90 % par l'action de l'anhydride sulfurique sur le chlorobenzène en présence de sulfate diméthylique. Le pyrosulfate diméthylique ainsi formé intermédiairement favorise l'accès à d'autres diarylsulfones, symétriques ou non.

Au cours de recherches sur la sulfone antilépreuse, ou 4.4'-diamino diphénylsulfone, nous avons observé l'aptitude particulière du pyrosulfate diméthylique (I) à former des sulfones symétriques (III) à partir de dérivés aryliques, notamment à partir du chlorobenzène.

1. La condensation sur le chlorobenzène de l'anhydride sulfurique, sous la forme de son trimère stabilisé, fournit principalement l'acide 4-chloro benzène sulfonique (50 %). Le rendement en 4.4'-dichloro diphénylsulfone est faible (35 %). En faisant varier dans de larges limites les conditions expérimentales, nous n'avons pu éviter la nette prédominance de l'acide sulfonique dans les produits de réaction.

Des résultats nouveaux sont apparus en condensant tout d'abord 1 mol d'anhydride sulfurique stabilisé sur 1 mol de sulfate diméthylique, puis en introduisant dans le milieu une nouvelle molécule d'anhydride sulfurique et 2 mol de chlorobenzène. On obtient alors la 4.4'-dichloro diphénylsulfone avec un rendement de 90 %.

Dans 126 g (1 mol) de sulfate diméthylique chauffé vers 75°, on introduit lentement, sous agitation et à l'abri de l'humidité, 80 g (1 mol) d'anhydride sulfurique stabilisé, en surfusion à 25°. Après une demi-heure à 75°, on refroidit vers 20° et ajoute de nouveau 80 g d'anhydride sulfurique. La liqueur ainsi obtenue est introduite dans 225 g (2 mol) de chlorobenzène

maintenu vers 50°. Après environ une heure d'agitation, on verse dans 600 ml d'eau et essore la sulfone qu'on lave et sèche. Rendement : 258 g (90 %) de dichloro diphénylsulfone, F 149-151°.

2. Le réactif qui intervient dans cette condensation est le pyrosulfate diméthylique, $É_3$ 75° avec décomposition, $d^{23°}$ 1,554, dont nous n'avons trouvé dans la littérature aucune mention d'emploi en synthèse organique.

La condensation de la première molécule d'anhydride sulfurique sur le sulfate diméthylique conduit au pyrosulfate (I). On peut supposer que la seconde molécule permet la formation d'acide aryl-sulfonique qui, en réagissant sur I, forme un anhydride mixte instable (II). Par action immédiate d'un aromatique, on obtient la sulfone (III), accompagnée de sulfate acide de méthyle.

$$SO_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}\xrightarrow{SO_3} \underset{I}{SO_2\begin{cases}O-SO_2-OCH_3\\OCH_3\end{cases}}$$

$$\xrightarrow{ArSO_3H} \underset{II}{SO_2\begin{cases}O-SO_2-Ar\\OCH_3\end{cases}} \xrightarrow{ArH} \underset{III}{Ar-SO_2-Ar} + SO_2\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$$

En plus de la 4.4'-dichloro diphénylsulfone, nous avons obtenu, par la même voie, la diphénylsulfone non substituée, F 127°, et ses dérivés 4.4'-diméthylé, F 164°, et 3.4.3'.4'-tétrachloré, F 176°.

3. Le pyrosulfate diméthylique permet aussi d'accéder à des sulfones dissymétriques en faisant agir successivement un acide arylsulfonique et un aromatique différemment substitué. Nous avons ainsi préparé la 4-méthyl diphénylsulfone avec un rendement supérieur à 70 %.

On déshydrate, par chauffage à 150°, 50 g d'acide *p*-toluène sulfonique (1 H_2O), puis on ajoute 24 ml de benzène anhydre et 54 g de pyrosulfate diméthylique, obtenu comme ci-dessus par action d'une molécule d'anhydride sulfurique sur une molécule de sulfate diméthylique. On chauffe vers 70°, puis laisse refroidir et verse dans 150 ml d'eau. On essore la sulfone qu'on lave, sèche et recristallise en méthanol. Rendement : 43 g (70 %) de 4-méthyl diphénylsulfone, F 126°.

De la même manière, nous avons obtenu la 4-chloro diphénylsulfone, F 94°, et la 4-chloro 4'-méthyl diphénylsulfone, F 124°.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Fabignon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quinols polyacétyléniques, polyéthynylarènes correspondants.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les mono et les diquinols acétyléniques vrais peuvent être condensés avec les bromo-1 acétyléniques; les produits qui en résultent fournissent les arènes polyacétyléniques correspondants par réduction.

Il nous a paru intéressant d'appliquer aux mono- et aux diquinols acétyléniques vrais ([1]), ([2]), ([3]) la méthode de préparation de composés polyacétyléniques mise au point par l'un d'entre nous ([4]), ([5]), en vue de l'obtention d'arènes tri- et tétraacétyléniques. Rappelons que cette méthode consiste à faire réagir un bromo-1 acétylénique sur un acétylénique vrai en présence d'éthylamine et de traces de sel cuivreux.

$$\underset{\text{I}}{R'-C\equiv C-Br} + \underset{\text{II}}{H-C\equiv C(RO)C_6H_4=O} \xrightarrow[C_2H_5NH_2]{Cu^+} \underset{\text{III}}{R'-C\equiv C-C\equiv C(RO)C_6H_4=O}$$

La condensation des bromo-1 acétyléniques I avec les monoquinols dihydroanthracéniques II (R=H) ou avec leurs éthers méthyliques II ($R=CH_3$) fournit les composés polyacétyléniques III correspondants avec d'excellents rendements. Ces réactions sont généralement effectuées dans un solvant amidé (N-méthylpyrrolidone) vers 25°.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

R'.	R.	Monoquinols dihydroanthracéniques III. Rdt (%).	F (°C).
C_6H_5—	H	92	173
$(CH_3)_2C(OH)$—	H	95	177
$(C_6H_5)_2C(OH)$—	H	96	252
C_6H_5—	CH_3	92	171

Les diquinols acétyléniques IV qui présentent deux fonctions acétyléniques vraies peuvent subir sur leurs deux extrémités la réaction précédente et fournir les diquinols polyacétyléniques V. L'emploi d'un défaut de dérivé bromé permet un arrêt au premier stade de la réaction avec formation du diquinol VI possédant encore un hydrogène acétylénique vrai. Ces condensations sont généralement effectuées en solution méthanolique vers 25-30°.

La réduction des diquinols V et VI peut être effectuée par les sels stanneux en milieu sulfurique et fournit les arènes tétraacétyléniques VII et les arènes triacétyléniques VIII. Ces réactions sont conduites en solution dans le méthanol ou le tétrahydrofuranne.

H–C≡C, C≡C–H, HO, OH
IV
2R–C≡C–Br
R–C≡C–Br
R·C≡C–C≡C, C≡C–C≡C–R, HO, OH
V
R–C≡C–C≡C, C≡C–H, HO, OH
VI
$H^{\oplus}$ Sn^{++}
$H^{\oplus}$ Sn^{++}
R–C≡C–C≡C–, –C≡C–C≡C–R
VII
R–C≡C–C≡C –, –C≡C–H
VIII
C_6H_5, C=O, C_6H_5
R–C≡C–C≡C–, –C≡C–C, C_6H_5, C_6H_5, HO
IX

Elles se sont révélées plus difficiles dans la série de la benzoquinone que dans celle de l'anthraquinone, de plus dans cette première série il se forme des produits secondaires dont l'étude est actuellement en cours.

Les résultats obtenus sont groupés dans les deux tableaux ci-après.

		Diquinol V.		Diquinol VI.	
Série.	R.	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
Benzoquinone........	CH_3—	98	178	49	190
	C_6H_5—	93	191	60	260
	$(CH_3)_2C(OH)$—	96	222	–	–
	$(C_6H_5)_2C(OH)$—	97	252	62	249
Anthraquinone.......	CH_3—	92	207	83	331
	C_6H_5—	91	218	98	340
	$(CH_3)_2C(OH)$—	88	215	96	227
	$(C_6H_5)\ C(OH)$—	86	200	79	254

Série.	R.	Arènes tétraacétyléniques VII. Rdt (%).	F (°C).	Arènes triacétyléniques VIII. Rdt (%).	F (°C).	Alcool IX. Rdt (%).	F (°C).
Benzoquinone........	C_6H_5—	54	144	55	144	98	167
Anthraquinone.......	C_6H_5—	54	Solvaté	69	180 déc.	97	176

Les arènes triacétyléniques VIII qui possèdent une fonction acétylénique vraie fournissent les alcools polyacétyléniques IX par condensation avec la benzophénone dans le tétrahydrofuranne en présence de potasse anhydre.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Villemart, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 2061.

(2) W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 2383.

(3) W. Ried et J. H. Schmidt, *Angew. Chem.*, **69**, 1957, p. 205.

(4) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1055.

(5) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, **11**, 1957, p. 821.

(6) W. Ried, H. J. Schmidt et K. Wesselberg, *Angew. Chem.*, **70**, 1958, p. 270.

(7) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **3**, 1936, p. 1894.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence en Corse d'un fer nickelé du groupe de la joséphinite.* Note de M. **Jacques Avias** et Mlle **Simonne Caillère**, présentée par M. Charles Jacob.

Le long de la côte Ouest du Cap Corse, M. D. Paolini a découvert des sables nickélifères et les a remis à la Société « le Nickel », qui les transmit au début de 1956 à l'un de nous pour étude. L'examen préliminaire montra que la teneur très élevée en nickel des sables débarrassés de la magnétite ne pouvait s'expliquer que par la présence, soit de sulfures riches, soit d'un ferronickel awaruite ou joséphinite.

Deux missions permirent de recueillir de nouveaux échantillons de concentrés côtiers et de trouver, en place, la roche minéralisée. Celle-ci affleure dans le massif de Canari au Nord de la marine d'Albo et du village d'Ogliastro, dans un complexe de schistes amphiboliques. L'étude des matériaux a permis de montrer que la minéralisation nickélifère est liée à des serpentines riches en magnétite et contenant des minéraux asbestiformes. En effet, la roche comprend une matrice silicatée, d'un vert plus ou moins sombre qui, englobe de la magnétite, ainsi que de fines paillettes brillantes, métalliques, dont les plus grandes peuvent atteindre 1 cm de longueur.

Examinée en plaque mince, cette roche apparaît constituée par un agrégat lamellaire assez homogène, faiblement biréfringent, d'un minérai antigoritique; on voit, en outre, quelques lamelles jaunâtres et de rares grains opaques.

L'étude thermique différentielle confirme que la phyllite est de type antigoritique et le diagramme thermopondéral montre qu'elle ne subit aucune perte de poids jusqu'à 575°, qu'elle se déshydrate totalement entre 600 et 800° et que ce phénomène est accompagné d'une diminution de poids de 9,5 %.

Le diagramme de rayons X du produit tel quel et du matériel chauffé permet de conclure qu'il n'existe pratiquement pas de chlorite associée à la phyllite à 7 Å.

L'analyse chimique de la partie silicatée a donné les résultats suivants : SiO_2, 39,3; Al_2O_3, 9; Fe_2O_3, 3,7; FeO, 3; CuO, 2; MgO, 32; H_2O, +10,5; total, 99,5.

Il semble qu'on puisse considérer que tous ces éléments entrent dans la constitution d'une phyllite dont la formule structurale est la suivante : $Si^{1,81}$, $Al^{0,19}$, $Al^{0,30}$, $Fe^{0,17}$, $Fe^{0,12}$, $Mg^{2,32}$, O^7 2 H^2O.

Elle fait apparaître un faible remplacement du silicium par l'aluminium. Il s'agit d'une berthiérine magnésienne, minéral non encore signalé en masse importante (1).

Ces résultats montrent donc que le constituant essentiel du massif de Canari doit être, soit une berthiérine magnésienne présentant une faible substitution de Si par Al, ou bien l'association d'antigorite normale avec une berthiérine plus substituée sans qu'il soit actuellement possible de le préciser. Il paraît en tous cas probable que l'alumine mise en évidence par l'analyse entre dans la constitution d'un minéral phylliteux à 7 Å.

Outre la magnétite, la masse silicatée englobe un constituant blanc à pouvoir réflecteur élevé, qui apparaît en sections polies comme étant isotrope. Il semble s'identifier avec le minéral nickélifère des sables côtiers. En effet, une section polie faite avec les plus grosses paillettes de ces sables confirme bien qu'il s'agit d'un minéral isotrope dont le pouvoir réflecteur $R = 0,61$ pour le vert $\lambda = 0,550$ μm.

Cette valeur conduit à penser que le constituant nickélifère est un alliage du type awaruite-joséphinite.

Signalons que le minéral blanc renferme des inclusions de pentlandite présentant des clivages cubiques caractéristiques, ainsi d'ailleurs que de rares gouttelettes d'un constituant jaune pâle anisotrope; peut-être s'agit-il de millérite.

L'étude chimique des paillettes brillantes, triées aussi soigneusement que possible dans les sables côtiers, a donné les résultats suivants : SiO_2,

2,10; Al_2O_3, 1; CaO, 0,50; MgO, 2,40; Fe, 24,50; Ni, 63,50; Co, 1,50; S, 1; total, 96,5. Le déficit, soit 3 %, correspond probablement au fait qu'une partie du fer doit être à l'état de magnétite, soit environ 10 %. On peut exprimer le soufre sous forme de pentlandite. Enfin on utilise fer, alumine, magnésie pour constituer une antigorite. Le fer et le nickel restants sont exprimés en fer nickelé. On peut donc résumer ainsi la composition minéralogique des paillettes analysées :

Fer nickelé	82,3 % dont 17,3 de fer
Magnétite	10
Pentlandite	2,5
Silicate	5
	99,8

Le fer nickelé de Corse a donc sensiblement la composition $FeNi^{3,2}$ très voisine de celle de la joséphinite de l'Oregon ($FeNi^3$) qui a été trouvée dans des galets de serpentine (2).

Les fers nickelés terrestres ont été découverts pour la première fois en 1885, dans la Gorge River près Awarua Bay, Nouvelle Zélande (3). Ils n'ont été signalés pendant longtemps que dans des alluvions de rivières : dans le Piémont en 1891 (4), au Canada dans le torrent de Joséphine Cy et de Jackson Cy (1), en Colombie britannique à Fraser River (5) et à Pelly River (6), puis en Californie (7) et dans la rivière Bobrovka en Oural (8).

A ces gîtes alluvionnaires, il y a lieu d'ajouter les découvertes récentes faites dans des serpentines en place à Poschiavo en Suisse (9) et en Carinthie (10), (11).

Le massif de Canari est donc particulièrement intéressant, car il représente seulement le troisième gîte, connu en place, de fer nickelé terrestre.

(1) S. Caillère et S. Hénin, *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, nouvelle série, **6**, p. 23-29.
(2) W. H. Melville, *Amer. J. Sc.*, **43**, 1892, p. 509-515.
(3) W. Shey, *New Zealand Inst. Trans.*, **18**, 1885, p. 401.
(4) A. Sella, *Comptes rendus*, **112**, 1891, p. 171.
(5) F. G. Wait, *Amer. J. Sc.*, **19**, 1905, p. 319.
(6) R. A. A. Johnston, *Summ. Rep. Geol. Surv. Dpt Mines Canada*, 1910-1911, p. 258.
(7) G. S. Jameson, *Z. Kust Min.*, **41**, 1906, p. 157.
(8) N. K. Vysotzky, *Mem. Com. Geol. Saint-Pétersbourg*, **63**, 1913, p. 106.
(9) F. de Quervain, *Bull. Suisse, Min. Pétr.*, **16**, 1936, p. 404; **25**, 1945, p. 305-310.
(10) P. Ramdohr, *Min. Mag.*, **29**, 1950, p. 374-394.
(11) H. Meixner, *Festschrift zum* **70** *geburtstag von Prof. F. Angel*, 1956, p. 95-106.

GÉOLOGIE. — *Sur la surface d'érosion pontienne de la chaîne de Kyrénia et de la péninsule de Karpas (Chypre).* Note de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Charles Jacob.

L'île de Chypre peut se diviser du point de vue structural et morphologique en deux parties que sépare une ligne jalonnée par les rivières Serakhis, Ovgos et Pedieos [1] : la chaîne de Kyrénia au Nord, le massif du Troodos au Sud.

La chaîne de Kyrénia et la péninsule de Karpas qui la prolonge en direction de l'Est-Nord-Est mesure 160 km de longueur environ du Cap Kormakiti au Cap Andréas. La chaîne de Kyrénia est constituée par un noyau calcaire jurassique (*Hilarion Formation*), flanqué de couches de Flysch (*Kythrea Formation*) qui s'étalent largement au Nord et surtout au Sud. Des assises pliocènes succèdent au Flysch sur la périphérie de celui-ci [2]. La péninsule de Karpas met en œuvre le même matériel, à l'exclusion des calcaires.

Bien que les formes structurales soient loin d'être absentes dans cette région, il est possible d'y déceler les restes d'une surface d'érosion d'âge pontien qui a été le point de départ de l'évolution morphologique ayant abouti au relief actuel.

1. *Le piémont méridional de la chaîne de Kyrénia* correspond à la partie Nord de la plaine de la Mésaorée. Il est occupé par de nombreux anticlinaux de Flysch, serrés les uns contre les autres. La surface topographique ne révèle cependant aucun relief qui soit en conformité avec cette structure plissée qu'elle recoupe de manière uniforme. Un doute subsiste cependant sur la nature de cet aplanissement, car de nombreuses terrasses de piémont sont observables dans la Mésaorée. Ce doute est levé par les observations qu'on peut faire aux deux extrémités de la plaine : les plis arasés du Flysch y sont fossilisés par les couches transgressives du Pliocène; les terrasses de piémont ont été évidées au-dessous de la surface qui sépare le Flysch et le Pliocène. L'existence d'une pénéplaine pontienne est donc certaine.

2. *Le piémont septentrional* montre, lui aussi, des restes certains d'une surface d'érosion. Dans la région de Klépini-Trapeza, de petits plateaux parfaitement plans [3] et sub-horizontaux sont établis sur le Flysch dont le pendage est pourtant de 30 ou 40°. La surface d'érosion qu'ils représentent plonge brusquement au Nord où elle est fossilisée le long de la mer par du Pliocène. Ici encore, l'ancienne pénéplaine est pontienne. Plus à l'Est, cette pénéplaine a été reprise par des terrasses de piémont semblables à celles de la Mésaorée et situées en contrebas de l'ancienne surface d'érosion.

3. *La péninsule de Karpas* coïncide avec un bombement très allongé du Flysch dans lequel l'érosion a creusé de grandes combes et des gorges. La topographie primitive qui enveloppait ce bombement est cependant loin d'avoir disparu partout. Or, elle ne correspond pas aux déformations des couches du Flysch qui plongent uniformément vers le Nord-Nord-Est. C'est une surface d'érosion reployée lors de la dernière période orogénique. La présence des dépôts pliocènes sur ses bordures permet ici aussi de la dater du Pontien.

4. *Conclusions.* — A. Les deux piémonts de la chaîne de Kyrénia et la péninsule de Karpas montrent que ces régions ont été réduites au Pontien à l'état de pénéplaine. Lors de la transgression qui a suivi, cette surface d'érosion a été fossilisée, au moins sur sa périphérie, par des dépôts pliocènes.

B. La structure actuelle résulte donc des mouvements qui ont amené la régression de la mer pliocène et qui ont ressuscité le relief. Les déformations ainsi produites se sont faites selon de grands rayons de courbure (à la différence de celles qui avaient précédé la pénéplanation pontienne). Dans la péninsule de Karpas, la largeur du bombement anticlinal mesure 11 km pour 350 à 400 m d'altitude. Dans la chaîne de Kyrénia, la déformation atteint une vingtaine de kilomètres de large; la pénéplaine descend d'abord lentement de part et d'autre du noyau calcaire, puis plonge brusquement aux approches de la mer ou de la ligne Syrakhis-Ovgos-Pedieos.

C. La présence du noyau de la chaîne de Kyrénia au milieu de cette pénéplaine déformée, qu'il domine de plusieurs centaines de mètres, soulève une difficulté. Il n'est pas vraisemblable, étant données son étroitesse et la jeunesse de ses formes, d'y voir un relief résiduel de la pénéplaine pré-pontienne. Il semble que le phénomène soit plutôt explicable par la dysharmonie des déformations de la fin du Pliocène : tandis que le Flysch très plastique se plissait selon un grand rayon de courbure, les calcaires sous-jacents donnaient un anticlinal aigu qui a crevé son manteau gréso-sableux et s'est élevé au-dessus de lui; ils sont « en avance tectonique » sur le Flysch, ce qui les a amenés aussi à dominer ceux-ci topographiquement [1].

D. Bien qu'il soit encore trop tôt pour se prononcer de manière affirmative, il est probable que la partie méridionale de Chypre a connu une évolution similaire. C'est presque certainement à la pénéplanation pontienne qu'il faut attribuer les belles surfaces gauchies (Khionitsa, Limassol Forest) ou les reliefs très mûrs qui couronnent le Troodos.

E. L'histoire structurale et morphologique de Chypre se révèle ainsi étonnamment pareille à celle du Liban, de la Syrie et de la Palestine [2].

(1) E. DE VAUMAS, *Les grandes régions morphologiques de Chypre* (à paraître dans l'*Annual Report of geological Survey*, 1958, Nicosie).

(2) Toutes les données stratigraphiques sont empruntées à : F. R. S. HENSON, R. V. BROWNE et J. MC GINTY, *The Quart. J. geol. Soc. London*, **110**, 1949, p. 1-41, ainsi qu'aux *Annual Reports of geological Survey of Cyprus*.

(3) D'où le nom de Trapeza donné au village situé sur l'un d'entre eux.

(4) Des phénomènes semblables s'observent au Liban. *Cf.* E. DE VAUMAS, *Le Liban. Étude de géographie physique*, Paris, 1954, p. 30-34.

(5) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 257 et 325; **242**, 1956, p. 1632; **244**, 1957, p. 2946 et 3072.

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie des lœss wurmiens en Provence.*
Note (*) de M. **EUGÈNE BONIFAY**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence de lœss d'âge würmien a été reconnue dans la basse vallée de la Durance par F. Bourdier, puis par moi-même, dans la région de Marseille et sur le littoral de la Provence. Malheureusement, jusqu'à présent l'absence de bonnes coupes ne permettait pas d'établir une stratigraphie certaine dans ces sédiments. L'exécution de grands travaux d'aménagement en basse Durance et dans la région de Marseille vient combler cette lacune. J'ai pu récemment étudier les coupes du canal d'amenée de l'usine E. D. F. de Jouques (Bouches-du-Rhône), qui longe la rive gauche de la Durance sur 7 km, entre Cadarache et le Pont de Mirabeau, et celles de l'autoroute Est de Marseille dans la région d'Aubagne (Bouches-du-Rhône). Ces coupes m'ont donné la possibilité de faire une étude stratigraphique très complète dans les lœss würmiens. Ceux-ci se subdivisent en quatre séries séparées par des paléo-sols. Les faciès des niveaux équivalents sont constants dans les différentes coupes étudiées. J'appellerai chacune de ces séries « Lœss récent I, II, III et IV », et je préciserai plus loin la valeur chronologique de cette succession.

1. *Le lœss récent I.* — Il est très bien représenté sur de nombreuses coupes, toujours associé au sol rouge interglaciaire du Riss-Würm sur lequel il repose. Bien que sa partie inférieure soit quelquefois caillouteuse, il ne possède que localement un vrai cailloutis de base, sur des versants à pente forte. Dans la région de Marseille, il est peu développé, présent sous forme de lentilles résiduelles peu épaisses (1 m). Dans la vallée de la Durance, par contre, sa puissance peut atteindre 5 ou 6 m, et il est visible en de nombreux endroits. Le lœss récent I comprend deux niveaux superposés :

— à la base se trouve un limon rouge qui est un vrai lœss en partie décalcifié; cette décalcification paraît contemporaine du dépôt; la structure du sédiment est encore celle d'un lœss, avec des poupées calcaires et de nombreuses traces de petites racines;

— au-dessus le lœss est de couleur jaune orangée; il est séparé du précédent par une zone un peu plus rubéfiée, et quelquefois par un petit cailloutis.

La partie supérieure du lœss récent I porte un sol d'altération. Ce sol rouge de l'interstade Würm I-II est relativement peu évolué (le limon n'est pas entièrement décalcifié) et en général peu épais (0,30 à 0,40 m), en dehors des zones d'accumulation par colluvionnement. Mais c'est tout de même une coupure majeure, très importante, dans les formations du Würm; on retrouve ce sol rouge, en Provence, dans les éboulis, les dunes fossiles littorales, et les remplissages des grottes.

2. *Le lœss récent II.* — Entre l'altération du lœss récent I (sol du Würm I-II) et le dépôt du lœss récent II, se place une phase de ravinement importante qui fait souvent disparaître les dépôts du début du Würm en totalité ou en partie. Ce ravinement est suivi de la formation d'un cailloutis de base du lœss II, qui dans la vallée de la Durance atteint ou dépasse 1 m de puissance.

Le lœss récent II a un faciès normal de lœss würmien : de couleur encore légèrement orangée à la base, il passe à un limon jaune ou beige, beaucoup plus sableux dans la vallée de la Durance que dans la région de Marseille. (Ce dernier caractère est général et se retrouve dans les deux lœss suivants). Sa puissance est de 2 à 3 m. Il porte à son sommet un sol brun, quelquefois rougeâtre, très riche en traces de petites racines, dont l'épaisseur varie de 0,30 à 1 m.

3. *Le lœss récent III.* — Il débute également par un cailloutis de base épais de 1 à 1,50 m. Il a un faciès normal de lœss récent, de couleur beige ou grisâtre, assez sableux. Sa puissance est quelquefois un peu plus grande que celle du lœss précédent. Sur une coupe de plusieurs centaines de mètres de longueur, à 2 km en amont de Saint-Paul-lez-Durance, il était coupé aux deux tiers de sa hauteur par un petit sol brun surmonté par un cailloutis.

Le lœss récent III porte à son sommet un sol brun analogue à celui du lœss II.

4. *Le lœss récent IV.* — Il est bien représenté, en relation stratigraphique avec les autres lœss récents, sur deux coupes importantes : dans la tranchée de l'autoroute d'Aubagne, et dans la grande coupe à 2 km en amont de Saint-Paul-lez-Durance.

Ce lœss débute par un cailloutis de solifluxion qui ravine un peu le lœss III. La puissance du cailloutis est de 1 à 1,50 m, celle du lœss est de 2 m environ. Dans la vallée de la Durance, le lœss IV est séparé du lœss colluvié sus-jacent par un cailloutis discontinu, tandis qu'on peut voir exceptionnellement, à Aubagne, un lehm post-glaciaire décalcifié surmonter les lœss récents. Ce lehm post-glaciaire, épais de 1 m environ,

est de couleur rougeâtre. Dans la vallée de la Durance, la colluvion postglaciaire est très développée et peut atteindre plusieurs mètres d'épaisseur (5 à 6 m par endroits).

La présence de ce lœss récent IV est assez surprenante dans nos régions. Il existerait, d'après F. Bordes (1), en Europe Centrale, tandis qu'il manque complètement dans le Nord de la France, et daterait de l'extrême fin du Würm. La stratigraphie des trois premiers lœss würmiens, par contre, présente des analogies étonnantes avec celle établie par F. Bordes pour les lœss du bassin parisien (2).

Bien qu'une corrélation étroite, à si longue distance, ne puisse être établie avec une certitude absolue, il apparaît que les grandes divisions des lœss würmiens traduisent l'existence de grandes coupures climatiques, correspondant très vraisemblablement aux divers stades du Würm : c'est ce que j'ai voulu exprimer en employant, pour les lœss de Provence, la nomenclature utilisée pour les lœss du bassin parisien. Mais ceci n'implique pas un synchronisme rigoureux, dans un même stade glaciaire, pour le dépôt du lœss dans ces deux régions.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) K. Valoch et F. Bordes, *L'Anthropologie*, 61, nos 3-4, 1957, p. 279-288.

(2) F. Bordes, *Archives de l'Institut de Paléontologie Humaine*, Mémoire 26, Paris, 1954, 472 pages.

(*Institut de Paléontologie Humaine, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *La stratigraphie du Jurassique supérieur dans la chaîne anticlinale Faucille-Grand Crêt d'Eau.* Note de M. **Raymond Enay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La stratigraphie des assises jurassiques supérieures du Jura méridional reste imprécise. Ceci s'explique par la rareté des céphalopodes récoltés, comme aussi par le grand développement des formations coralliennes, encore insuffisamment connues.

Cependant Bourgeat [(1), p. 80, 88], puis H. Schardt [(2), p. 14], ont signalé la fréquence relative des ammonites dans le Malm de la Haute-chaîne. P. Butticaz (3) a tenté d'établir une biostratigraphie précise du « Séquanien » du Reculet, mais à de nombreuses erreurs de déterminations s'ajoutent de fâcheux mélanges d'horizons.

La succession que j'ai établie est la suivante :

1. Argovien-Rauracien. — La pauvreté en fossiles de ce premier ensemble n'a pas permis de distinguer toutes les zones classiques.

a. Calcaire et marne grumeleux à spongiaires et ammonites, constituant un excellent niveau repère déjà reconnu par les anciens auteurs.

La faune très riche a été étudiée par W. Lee ([4]), puis J. Rondchazé ([5]). J'ai recueilli : *Ochetoceras canaliculatum* V. Buch, *Aspidoceras* cf. *œgir* Op., nombreux *Perisphinctes* sp. C'est le niveau de Birmensdorf ou zone à *Gregoryceras transversarium*.

b. Marnes grises, feuilletées et calcaires crème ou bleus, souvent bicolores, à débit parallélépipédique, en petits bancs, séparés par des délits marneux. La faune des couches terminales : *Taramelliceras* cf. *costatum* Qu., *Orthosphinctes* sp. indique la présence de la zone à *Epipeltoceras bimammatum* (Rauracien inférieur).

c. Calcaire miel à taches rousses, à grain fin, dur, en gros bancs diaclasés, séparés par de rares lits marneux. La faune comprend des formes peu nombreuses : *Taramelliceras* gr. *tenuinodosum* Weg., *Idoceras planula gigas* Qu., caractéristiques de la zone à *Idoceras planula* de Souabe-Franconie qui, pour moi, correspond au Rauracien supérieur.

2. Séquanien. — Il comprend deux séries bien distinctes.

a. Zone à Sutneria platynota. — Calcaire à grain fin, gris ou bleu, souvent bicolore, en bancs minces alternant avec des lits de marnes feuilletées, puis calcaire jaune clair, à taches rousses, en bancs plus épais, à lits marneux rares. Les ammonites sont fréquentes à plusieurs niveaux : *Amœboceras lineatum* Qu., *Aspidoceras diastrophum* Font., *A. altenense* d'Orb., *Sutneria platynota* Rein., *Orthosphinctes* cf. *wemodingensis* Weg., *Pomerania* sp. (*A. lictor* Qu.), *Perisphinctes* cf. *breviceps* Qu., *Ataxioceras* aff. *planulatus nodosus* Qu., *A.* gr. *crassocostatum* Weg. C'est la faune classique de la zone à *Sutneria platynota* du Sud-Ouest de l'Allemagne, comme aussi de Crussol. Certains bancs, par l'abondance des ammonites, évoquent la « brèche à ammonites » (Ammonitenbreccie) de la limite β/γ.

b. Zone à Ataxioceras lothari. — Calcaire gris à taches rosées et marnes grises alternant. Les fossiles sont plus rares et de conservation médiocre : *Nebrodites* sp., *Aspidoceras altenense* d'Orb., *Ataxioceras planulatum parabolis* Qu., *A.* gr. *didymum-zonulatum* Schneid. Ce niveau correspond aux « Ataxioceras Mergel » des auteurs allemands ou zone à *Ataxioceras lothari* (Séquanien supérieur).

3. Kimméridgien. — Le faciès vaseux à céphalopodes continue pendant le Kimméridgien avec des faunes variées et caractéristiques.

a. Kimméridgien inférieur (zone à *Streblites tenuilobatus*). — Calcaires gris clair ou blancs, à grain fin ou grenus, diaclasés, parfois en plaquettes, avec intercalations de calcaires marneux gris. *Streblites tenuilobatus* Op. et *Creniceras dentatum* Rein. se rencontrent sur toute la hauteur; la faune associée permet de reconnaître trois divisions.

A la base : *Taramelliceras strombecki* Op. et nombreux *Ataxioceras*, parmi lesquels domine le groupe de *A. effrenatum* Font. (1879, *pl.* X, *fig.* 6).

Dans les calcaires marneux, à débit amygdaloïde, de la partie moyenne abondent les formes voisines de *Perisphinctes crussoliensis* Font. et *P. divisum* Qu., avec *Ochetoceras palyssianum* Font., *Prorasenia stephanoides* Op. La faune et la lithologie rappellent incontestablement Crussol et le Sud-Ouest de l'Allemagne (« Crussoliensis Mergel »).

Au sommet : *St. levipictus* Font., *Perisphinctes* sp. (= *contiguus* Butt. et espèces nouvelles), *Progeronia ribeiroi* Chof.

b. Kimméridgien supérieur. — Les faciès marneux de cet étage ont été souvent considérés comme de l'Argovien (Combe du Reculet), ce qui souligne bien le peu de valeur de la lithologie dans la région étudiée.

— Zone à *Aulacostephanus pseudomutabilis.* — Elle débute par un niveau repère constitué d'un banc de calcaire jaune orangé, dur, avec nodules grumeleux violacés (spongaires). Les fossiles de grandes dimensions sont rares, brisés et roulés; les formes plus petites sont, par contre, bien conservées : *C. dentatum* Rein., *Glochiceras crenosum* Qu., *Aulacostephanus* sp., *Sutneria cyclodorsata* Mœsch. Ce banc est l'équivalent des « calcaires à *S. cyclodorsata* » de l'Ile Crémieu ([6]), qui marquent également la limite inférieure de la zone. L'association de *C. dentatum* Rein. et des premiers *Aulacostephanus* est connue du même niveau à Crussol et en Allemagne, à la base du Malm δ (sous-zone à *Aulacost. desmonotus*).

Au-dessus, calcaires marneux gris avec l'association faunique des « calcaires à *Aspidoceras* » de l'Ile Crémieu ([6]) : *Progeronia pseudolictor* Chof., *P. ernesti* Qu. non Lor., *Perisphinctes* sp. aff. *riedensis* Schneid, *Subdichotomoceras* sp., *Aspidoceras bispinosum* Qu., *A. acanthicum* Op. et *Taramelliceras compsum* Op.

Au sommet, calcaires marneux gris ou violacés avec : *Aulacostephanus crassicosta* Dur., *Progeronia* sp., *Aspidoceras lallierianum* d'Orb., *Arcomya* sp., *Pterocera* sp.

— *Kimméridgien terminal* (= Séquanien supérieur de Schardt-Butticaz). — Calcaire jaune crème, délité à la base, compact, rognoneux, veiné de calcite dans la partie supérieure : *Progeronia* sp., *Cercomya* sp.

Dolomie grenue, grise, s'altérant facilement en un sable dolomitique et marquée dans la morphologie par un replat. A ce niveau j'ai recueilli quelques échantillons de *Exogyra virgula* Defr.

4. Portlandien. — Cet étage comprend les premières assises coralliennes de la Haute-chaîne. En fait, les polypiers y sont toujours peu abondants; il s'agit le plus souvent de faciès subcoralliens : calcaires crayeux, blancs, bréchiques ou noduleux (Reculet), calcaires oolithiques, à débris plus ou moins grossiers (La Faucille).

La succession stratigraphique du Jurassique supérieur de la Haute-chaîne jurassique est en tous points comparable à celle de l'Ile Crémieu, que j'ai décrite récemment ([6]); mais les faciès uniformes, plus marneux, l'absence

d'intercalations néritiques indiquent un type de sédimentation plus profonde pour lequel l'appellation de « *faciès marneux à* céphalopodes » de A. Bourgeat [(1), p. 90] convient parfaitement.

Les faunes nombreuses, recueillies en place, ont permis de retrouver les zones des localités classiques de Crussol et de Souabe-Franconie, et aussi de dater de façon plus précise les premières manifestations coralliennes de la Haute-chaîne.

Pour A. Bourgeat [(1), p. 81], H. Schardt [(2), p. 14] et P. Butticaz (3) les formations à polypiers du Reculet et de la Faucille étaient d'âge kimméridgien. Les nouvelles précisions stratigraphiques maintenant acquises permettent d'affirmer que, débutant peut-être dans le Kimméridgien tout à fait terminal, elles se développent surtout dans le Portlandien.

(1) A. Bourgeat, *Thèse*, Lille, 1887.
(2) H. Schardt, *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 27, 1891, p. 69.
(3) P. Butticaz, *Mém. Soc. Pal. Suisse*, 69, 1943, p. 1.
(4) W. Lee, *Mém. Soc. Pal. Suisse*, 32, 1905, p. 1.
(5) J. Rondchazé, *Thèse*, Université, Genève, 1917.
(6) R. Enay, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2164.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les homologies des vomers et du parasphénoïde chez les Reptiles et les Mammifères.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lehman**, présentée par M. Jean Piveteau.

Une nouvelle théorie concernant les homologies de ces os, fondée sur la nature complexe du parasphénoïde telle qu'elle a été établie chez les Crossoptérygiens, est proposée dans cette Note.

Deux théories absolument opposées ont été formulées concernant les homologies des vomers et du parasphénoïde chez les Reptiles et chez les Mammifères. Selon la première, développée d'abord par Sutton (1) et par Smets (2), puis défendue par Broom (3) et de Beer (4), les vomers des Reptiles plus antérieurs que le vomer des Mammifères ne lui seraient pas homologues et représenteraient des prévomers; l'homologue du parasphénoïde des Reptiles serait le vomer des Mammifères. Les prévomers des Reptiles deviendraient chez les Mammifères les processus palatins des prémaxillaires.

Selon la seconde théorie, proposée par Parrington et Westoll (5), le parasphénoïde des Reptiles disparaîtrait purement et simplement chez les Mammifères sauf dans quelques cas exceptionnels où il subsiste sous forme d'une petite lame osseuse médiane sous le basisphénoïde; le vomer

des Mammifères serait par suite bien homologue aux vomers des Reptiles. Il est clair que la première théorie suppose une modification profonde des rapports anatomiques des os du palais lors du passage des Therapsida aux Mammifères, modification qui est contraire aux observations des paléontologues (*cf.* le schéma de la figure 1 de l'article de Parrington et Westoll).

Ces théories apparaissent toutes deux incompatibles avec les analyses récentes de Jarvik ([6]) concernant les os du palais des Crossoptérygiens Rhipidistiens (*Eusthenopteron*). Cherchant à établir des homologies entre un os entier et un autre os entier, elles négligent toutes deux le fait fondamental que le parasphénoïde est un os composé. Selon Jarvik le parasphénoïde des Poissons, quand il s'étend jusqu'à la fente oticale ventrale (comme c'est le cas chez les Palæonisciformes) peut être considéré comme résultant de la fusion de plusieurs éléments osseux dermiques : plaque impaire antérieure médiane sous-endocranienne, plaques branchiales ascendantes et horizontales des infrapharyngiaux de l'arc mandibulaire et de l'arc hyoïdien. plaques dentées postérieures sous-endocraniennes. Quant aux vomers d'*Eusthenopteron*, ils représenteraient, d'après Jarvik, des plaques dentées branchiales des infrapharyngiaux de l'arc prémandibulaire.

D'après cette analyse, il semble que dans certains cas les vomers des Reptiles occupent une position très antérieure et doivent correspondre aux vomers d'*Eusthenopteron* (cas du Cotylosaure *Captorhinus* par exemple). Par suite du développement des choanes, de tels vomers sont d'ailleurs en général repoussés l'un vers l'autre. Dans de tels exemples on aurait affaire à des prévomers.

Mais chez d'autres Mammifères et chez des *Therapsida*, le vomer d'ailleurs impair est beaucoup plus postérieur; ce vomer correspondrait à des plaques branchiales fusionnées d'arcs viscéraux plus postérieurs que l'arc prémandibulaire et, suivant la longueur de ce vomer, on peut admettre qu'il devait intéresser un plus ou moins grand nombre d'arcs branchiaux. Cette conception a le mérite d'expliquer, contrairement à celle de Sutton et Smets, que le vomer des Mammifères se forme au cours du développement à partir de deux ébauches symétriques. Le vomer des Mammifères correspondrait donc à une partie du parasphénoïde des Poissons, à l'avant du parasphénoïde des Captorhinomorphes et au vomer situé très postérieurement de certains Therapsida (exemple : *Ericiolacerta*, *Diademodon*). Enfin le parasphénoïde des Reptiles disparaîtrait bien en général chez les Mammifères mais susbsisterait parfois sous forme de la plaque impaire médiane située sous le basisphénoïde et signalée par Parrington et Westoll.

La présente hypothèse tend donc à substituer à des théories admettant des homologies rigoureuses entre certains os du plafond buccal des Amniotes

une conception plus analytique et moins rigide. On peut lui objecter qu'elle implique la non homologie de tous les vomers des Reptiles. Cependant ils seraient toujours grossièrement au moins sérialement homologues.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
(1) *Proc. Zool. Soc.*, Londres, 1884, p. 566-576.
(2) *Ann. Soc. Sc.*, Bruxelles, 9 (2), 1885, p. 187-204.
(3) *Proc. Linn. Soc. N. S. W.*, 10. 1895, p. 477-485.
(4) *The development of the Vertebrate skull*, Oxford, 1937, p. 433-434.
(5) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, Londres, série B, n° 571, 230, 1940, p. 305-355.
(5) *Kungl. Svenska Vet. Akad. Handl*, 4e série, 5, n° 1, 1954, p. 1-104.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effet de certains composés tensioactifs de synthèse sur la croissance d'une Protococcale.* Note (*) de Mme **Jacqueline Wurtz-Arlet**, présentée par M. Roger Heim.

Certaines substances tensioactives de synthèse, toxiques à fortes concentrations pour la Protococcale *Ankistrodesmus convolutus* favorisent à faibles doses la croissance de celle-ci qui paraît en utiliser les produits de dégradation.

L'influence des composés tensioactifs de synthèse sur les organismes inférieurs a fait l'objet de recherches plus particulièrement d'ordre bactériologiques, et leur action sur les algues d'eau douce a été peu étudiée.

Les expériences présentées ici portent sur l'influence de trois produits à trois concentrations différentes (exprimées en milligrammes par litre de matière active) :

1° Dérivé à anion actif : alkylarylsulfonate de soude;

2° Dérivé sans ion actif : éther polyoxyéthylé (octyl-phénol);

3° Dérivé à cation actif : bromure de laurylammonium.

Leur action est étudiée sur la croissance de la Protococcale *Ankistrodesmus convolutus* Corda en souche bactériologiquement pure, cultivée en milieu minéral liquide dans un Phycotron ($t^{0} = 20^{0}$, éclairage 12-24 h). La croissance est contrôlée par la méthode photométrique. Les flacons de culture sont conçus de telle manière qu'ils ne sont pas ouverts pendant les 35 jours d'expérience : pour effectuer les mesures, chacun porte une tubulure qui peut prendre place devant le faisceau lumineux ($\lambda = 580$ mμ).

Composé anionique (*fig.* 1). — Le composé anionique pour $k = 1$ mg/l, peu favorable en début de croissance, permet d'obtenir un maximum de croissance plus élevé que le témoin dans le même temps.

Les teneurs de 5 et 10 mg/l ont un effet faiblement toxique pendant la phase ascendante de la croissance du témoin; mais après 20 jours, une action nettement favorisante est mise en évidence par les courbes qui

dépassent largement le maximum atteint par le témoin. On peut conclure que la libération des produits de la dégradation chimique du dérivé anio-

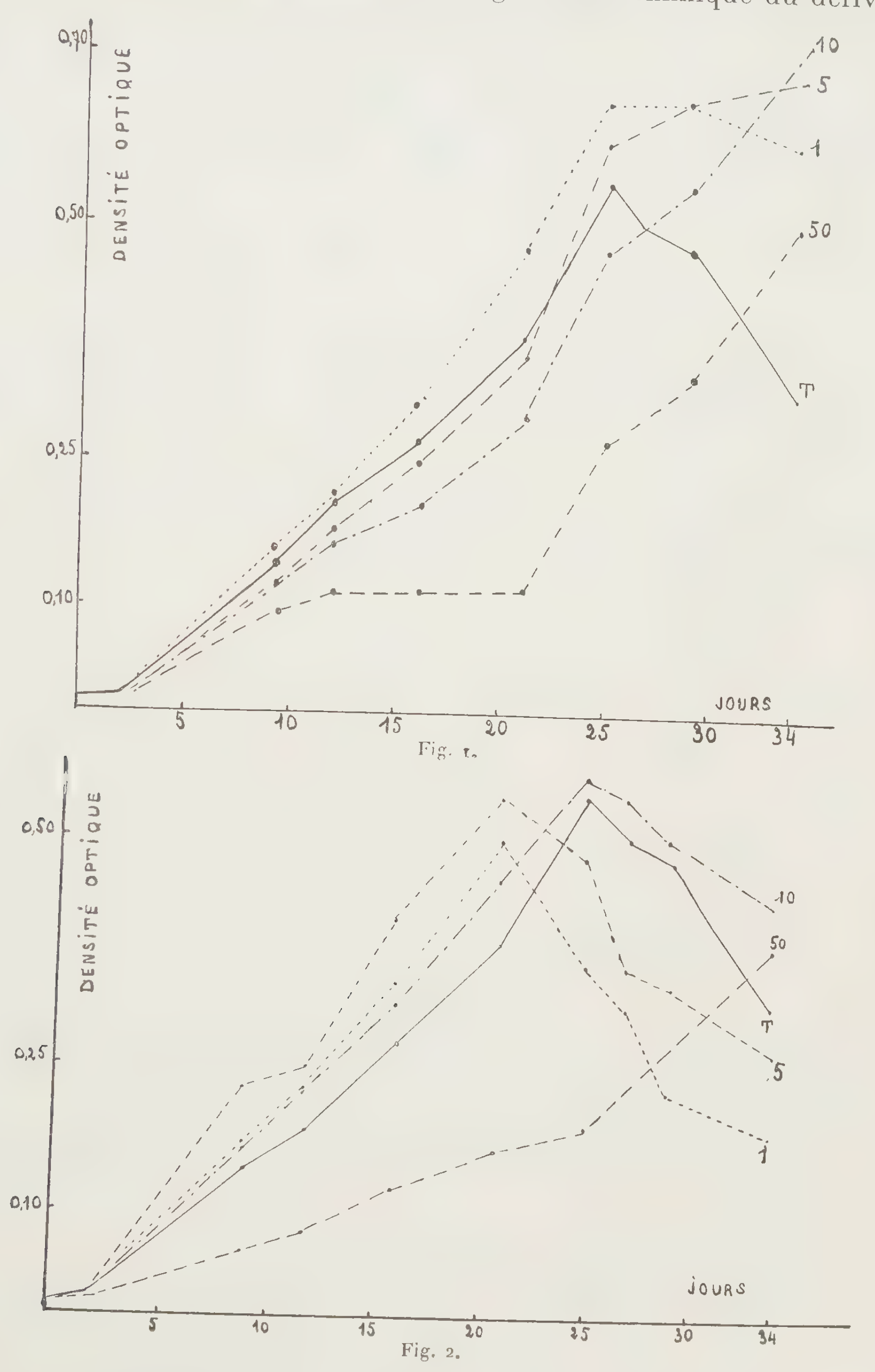


Fig. 1.

Fig. 2.

nique compense l'effet toxique après 25 jours et améliore le développement de la culture.

La toxicité de la teneur 50 mg/l diminue et se transforme en action favorable après 20 jours, délai qui semble nécessaire à la dégradation du composé anionique dans les conditions d'expérience.

Composé non ionique (*fig.* 2). — Aux concentrations 1, 5 et 10 mg/l, ce corps paraît améliorer la croissance pendant les premiers jours; celle-ci est accélérée et les maximums sont atteints avant que le témoin n'atteigne le sien. Les courbes sont décalées dans le temps. Pour $k = 1$ et 5 mg/l,

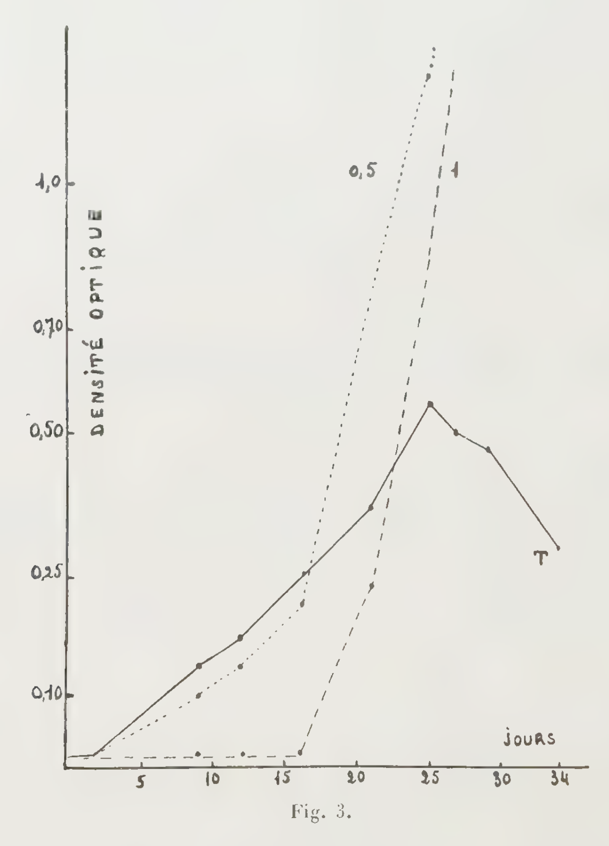


Fig. 3.

tout se passe comme si le ralentissement de la croissance résultant des ectocrines n'était pas complètement compensé; mais pour $k = 10$ mg/l, il n'y aurait pas de ralentissement à la période des ectocrines.

Pour $k = 50$ mg/l, un effet toxique ralentit considérablement le début de la croissance.

Composé cationique (*fig.* 3). — Les composés cationiques, dits sels d'ammonium quaternaire, ont des propriétés bactéricides connues.

Les concentrations égales ou supérieures à 5 mg/l empêchent définitivement le développement de l'*Ankistrodesmus convolutus* en culture.

Les courbes de croissance obtenues pour $k = 0,5$ et 1 mg/l ont une allure remarquable. On constate, pour $k = 0,5$ mg/l, un effet toxique marqué pendant les deux premières semaines, puis un développement

massif de la culture. Pour $k = 1$ mg/l, la toxicité est telle que pendant deux semaines, aucun développement d'algue n'est décelable; puis on assiste à une croissance accélérée, comparable à celle de la culture en présence de $k = 0,5$ mg/l.

On sait que les « ammoniums quaternaires » se décomposent assez facilement en présence de matières organiques; cette dégradation met en liberté des sous-produits azotés qui favorisent la croissance de la Protococcale.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'acide ascorbique dans les bulbes de plantes maintenues à l'obscurité.* Note (*) de M. **Philippe Hagene**, présentée par M. Roger Heim.

Au début de la période de repos, les bulbes de Liliiflores dont l'évolution s'est accomplie entièrement à l'obscurité présentent fréquemment une concentration élevée en acide ascorbique; la présence de celui-ci peut s'expliquer par des phénomènes de migration et, dans certains cas au moins, par la formation de nouvel acide ascorbique dans le bulbe.

Au cours de l'automne, de l'hiver et du printemps 1957-1958, un certain nombre de Liliiflores à bulbe ont été maintenues à l'obscurité, les unes en culture en pot, à la chambre noire, les autres en bulbes nus dans une armoire frigorifique, à + 5° environ.

Parmi les plantes du premier groupe, un certain nombre [Jacinthe à fleurs blanches « l'Innocence », Jacinthe à fleurs bleues « Maréchal Joffre », Tulipe « Brillant star », Glaïeul d'automne (*Gladiolus Colvillei*), Crocus « Walter Scott »] ont accompli une évolution complète (sauf *Gl. Colvillei* qui n'a pas fleuri) en l'absence de lumière, et ont formé de nouveaux tubercules avant de passer une fois de plus à la phase de repos. C'est à ce moment (juin 1958) qu'a été effectué le dosage de l'acide ascorbique.

Dans ces conditions, le bulbe ou l'ensemble des bulbes nouveaux obtenus à partir d'un bulbe primitif unique est toujours de poids beaucoup plus faible que celui-ci et, au moment du dosage, sensiblement plus hydraté. En milligrammes pour 100 g du poids sec, les résultats des dosages d'acide ascorbique sont les suivants :

	Automne 1957. Bulbes primitifs.	Juin 1958. Nouveaux bulbes.
Jacinthe « l'Innocence »	30	48
» « Maréchal Joffre »	28	42
Tulipe « Brillant star »	21	17
Glaïeul de Colville	20	49
Crocus « Walter Scott »	28	67

La concentration est plus forte dans les nouveaux bulbes que dans les bulbes primitifs, sauf dans les bulbes de la Tulipe; un témoin de la même variété, cultivé dans les mêmes conditions, mais à la lumière, présente une concentration encore plus faible, 12, au même moment. Tous les autres dosages prouvent qu'il peut y avoir accumulation d'acide ascorbique dans des bulbes formés en l'absence de lumière.

Il n'est pas nécessaire qu'il y ait allongement de l'axe aérien pour que se produise une telle accumulation d'acide ascorbique dans les bulbes nouveaux. Conservés en armoire frigorifique à $+ 5^{\circ}$ environ, à partir du mois d'octobre, les bulbes d'*Iris tingitana* montraient au mois de juin une altération profonde des parties anciennes, en particulier des tuniques externes, entre lesquelles se trouvaient de petits bulbes en formation. Les nouveaux bulbes formés renferment à ce moment, par rapport au poids sec, une proportion d'acide ascorbique bien plus élevée, non seulement que celle des tuniques anciennes au moment (392 au lieu de 24), mais aussi que celle des bulbes primitifs à l'automne précédent (279). En fin novembre, toute la partie ancienne des bulbes conservés dans l'armoire frigorifique était en pleine décomposition; les nouveaux bulbes formés avaient à peu près triplé de poids, mais leur teneur en acide ascorbique par rapport au poids sec avait fortement diminué (49 au lieu de 392).

Dans les bulbes d'Iris « de Hollande », variété Wedgwood (*I. tingitana*×*I. xiphium*), conservés dans les mêmes conditions d'octobre 1957 à novembre 1958, la teneur en acide ascorbique par rapport au poids sec dans les bulbes nouveaux formés au cours de la conservation était également supérieure à celle des bulbes primitifs au mois d'octobre précédent (103 au lieu de 94).

En se basant sur le poids moyen des bulbes primitifs et sur celui du bulbe ou de l'ensemble des bulbes issus de chacun d'eux, on peut évaluer ainsi qu'il suit, en *valeur absolue* (milligrammes), la teneur en acide ascorbique d'un bulbe de chacune des variétés étudiées :

	Automne 1957. Bulbes primitifs.	Juin 1958. Nouveaux bulbes.
Jacinthe « l'Innocence »	9,32	2,51
» « Maréchal Joffre »	8,42	3,52
Tulipe « Brillant star »	1,90	0,27
Glaïeul de Colville	0,80	0,55
Crocus « Walter Scott »	1,49	1,59
Iris tingitana	17,77	2,49
		Novembre 1958.
Iris tingitana	17,77	1,94
Iris « Wedgwood »	3,84	1,18

Sauf dans le bulbe de *Crocus*, le bulbe, ou l'ensemble des bulbes, provenant d'un même bulbe primitif, renferme moins d'acide ascorbique en valeur absolue que ce dernier.

Sans faire intervenir la formation d'acide ascorbique, il est donc possible d'expliquer les concentrations, mises en évidence, par des phénomènes de migration et d'accumulation en des points particuliers des plantes, dissimulant une perte générale d'acide ascorbique. Une telle conception, cependant, ne paraît pas toujours juste, comme le montre, outre l'exemple du bulbe de *Crocus*, le dosage de l'acide ascorbique dans des bulbes n'ayant montré aucun développement du bourgeon durant le séjour d'un an en armoire frigorifique.

Parmi ces derniers, *Crocus vernus*, variété « Walter Scott », montre des bulbes très appauvris en eau, dont tous les bourgeons paraissent morts et dont la teneur en acide ascorbique est très faible, à peine le septième de la teneur du bulbe au mois d'octobre précédent. Mais des bulbes de Narcisses du groupe *Tazetta*, variété *grandiflora alba*, sont restés parfaitement vivants. Il semble qu'à un premier développement, au début du séjour en armoire frigorifique, ait succédé une période de repos dont témoigne la présence de nombreuses racines courtes desséchées. Cependant, au mois de novembre 1958, ces bulbes présentaient des racines nouvelles, longues de 1 à 2 cm. Ceux-ci paraissaient donc entrés à nouveau dans une période d'activité. A ce moment, leur teneur générale en acide ascorbique, 3,34, était supérieure, *même en valeur absolue*, à celle de ces bulbes au mois d'octobre 1957, 2,93. Il y a donc eu ici accroissement de la teneur et, par conséquent, néoformation de l'acide.

Le bulbe de *Tulipa clusiana* constitue un cas plus remarquable encore. Au mois de juin 1958, les bulbes ayant séjourné depuis le mois de novembre 1957 dans l'armoire frigorifique ne montraient aucun développement. Cependant, par comparaison avec les dosages de novembre 1957 (et avec ceux des bulbes de la récolte 1958, de teneur presque identique), la teneur en acide ascorbique par rapport au poids sec, en juin 1957, était quadruplée (62 au lieu de 16), la teneur en valeur absolue, par bulbe, ayant triplé (0,61 au lieu de 0,19). Ici encore, il y a donc eu apparition d'acide ascorbique.

L'ensemble des faits mis en évidence paraît démontrer dans les plantes à bulbe à végétation discontinue l'existence d'un métabolisme complexe de l'acide ascorbique, métabolisme dont l'origine ne présenterait que des rapports indirects avec la photosynthèse.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations de quelques constituants biochimiques cellulaires de disques de feuilles de Tabacs, au cours de leur survie dans des milieux variés.* Note de M. **Léon Hirth** et M[lle] **Geneviève Lebeurier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La survie de disques de feuilles de Tabacs, dans des milieux variés, s'accompagne d'une diminution de la teneur de ces disques en protéines et en acide ribonucléique, tandis qu'ils sont le siège d'une synthèse sensible d'acide désoxyribonucléique, synthèse exaltée par la présence de lait de coco dans le milieu de survie.

La mise en survie, dans des milieux convenables, de disques de feuilles, permet l'étude de nombreux problèmes. L'un de nous [1], [2], a utilisé cette technique afin d'aborder des questions liées à la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac. Il nous a paru utile d'étudier les modifications apportées par la mise en survie, dans les teneurs respectives de certains des constituants biochimiques cellulaires des disques de feuilles.

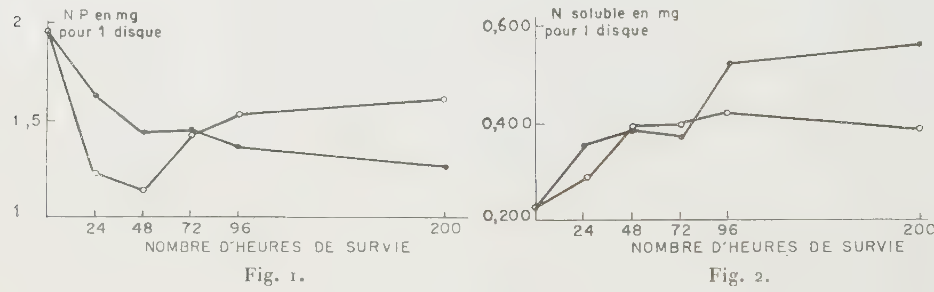


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de l'N. P., de l'N. S., des A. R. N. et des A. D. N. au cours de la survie, dans l'eau distillée, de disques de feuilles de Tabacs.

○ disques disposés à la lumière;
● disques disposés à l'obscurité.

Matériel et méthodes. — On prélève sur des Tabacs âgés de trois mois (variété P 19 de Bergerac), des feuilles d'âge comparable, et l'on découpe des disques de 45 mm de diamètre, en utilisant un procédé déjà décrit [1]. Les disques sont mis en survie dans des boîtes de Petri contenant 100 ml du milieu choisi, après que certains d'entre eux aient été utilisés pour évaluer, au départ, l'azote protéique (N. P.), l'azote soluble (N. S.), les acides ribonucléiques (A. R. N.) et les acides désoxyribonucléiques (A.D.N.) contenus dans les feuilles. La survie s'effectue, soit à la lumière artificielle, soit à l'obscurité. Les disques sont prélevés à des intervalles de temps indiqués par la figure 1, et le titrage des constituants biochimiques cellulaires est effectué.

Résultats. — Après 200 h de survie dans l'eau distillée le diamètre des disques a augmenté de 5 mm en moyenne, bien que leur poids sec reste

stable. Par ailleurs, la figure 1 rend compte des variations de l'N. P., de l'N. S., des A. R. N. et des A. D. N. au cours de la survie des disques.

On constate : 1° qu'une lyse sensible des protéines et des A. R. N. et une chute peu accentuée des A. D. N. se produisent dans les premiers jours de la survie; ensuite une stabilisation, voire une nouvelle synthèse, se manifeste pour les protéines et les A. R. N.. Les A. D. N. sont dans le même temps, l'objet d'une synthèse relativement importante, qui aboutit à un enrichissement net des disques de feuilles, après 200 h de survie. Analysés statistiquement ces résultats sont significatifs.

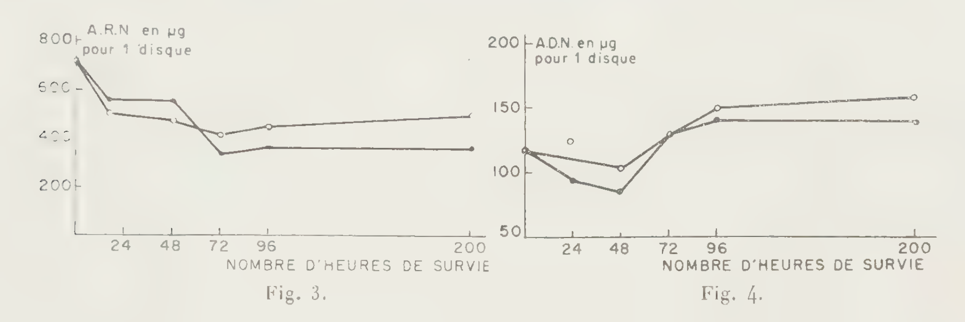


Fig. 3. Fig. 4.

2° Des constatations analogues aux précédentes ont été faites quand le milieu de survie contient des sels minéraux.

3° Si les disques de feuilles sont disposés en survie pendant 7 jours, à l'obscurité, dans un milieu de base contenant 20 g de glucose par litre, des sels minéraux (Knop au demi) et additionné ou non de lait de coco à 10 % [on prend les précautions indiquées dans une précédente Note pour éviter les infections [1]], on remarque (tableau I) que le lait de coco provoque une synthèse importante d'A. D. N. sans augmenter sensiblement celle des A. R. N. et des protéines.

TABLEAU I.

Constituants biochimiques exprimés en µg pour un disque (moyenne de 7 mesures).	Traités (milieu de base) + 10 % de lait de coco.	Témoins (milieu de base).
Azote protéique	640	620
» soluble	120	130
A. R. N.	214	185
A. D. N.	132	73

En conclusion. — La mise en survie des disques de feuilles de Tabacs montre :

— qu'il existe une certaine indépendance entre le comportement des protéines et des A. R. N. et celui des A. D. N.;

— que le traumatisme accompagnant le prélèvement libère des métabolites qui peuvent être ainsi disponibles pour d'autres synthèses;

— que les A. D. N. semblent pouvoir être synthétisés indépendamment et sans que des divisions cellulaires puissent être valablement mises en cause;

— que le lait de coco, connu pour activer la croissance des cultures de tissus végétaux, agit sans doute en exaltant spécifiquement la synthèse des A. D. N.

(1) L. Hirth, R. Galzy et P. Slizewicz, *Comptes rendus*, 224, 1957, p. 258.

(2) L. Hirth et J. Stolkowski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 119.

(3) L. Hirth, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1795.

(*Laboratoire de Physiologie végétale et de Mycologie de l'Institut Pasteur.*)

AGRONOMIE. — *Un aspect de la dynamique des matières organiques du sol.* Note de MM. **Stéphane Hénin**, **Gérard Monnier** et **Lucien Turc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Essai de définition de l'humus et des matières organiques non humifiées dans le sol. Rappel des résultats obtenus à l'aide d'une méthode approximative de séparation. Présentation d'un schéma mathématique montrant l'allure de l'accumulation, de la transformation, et de la destruction de ces différentes formes de matières organiques.

La définition même de l'humus d'après les plus anciens auteurs en fait un groupe de composés organiques relativement riches en azote et résistants aux actions microbiennes. Diverses tentatives réalisées dans le but de caractériser chimiquement cette famille de composés ont plus ou moins échoué; en effet, les techniques permettant quant à leur principe d'attaquer différentiellement les matières organiques du sol non humifiées et l'humus sont très contingentes si bien que la proportion des deux groupes dépend dans une large mesure du mode opératoire. Devant cette situation, des auteurs comme Waksman ont proposé de supprimer le terme humus ou d'en faire un synonyme de matière organique du sol; il faut entendre par cette dernière expression tous les composés organiques qu'on peut trouver dans le sol à un instant quelconque.

Nous avons proposé une méthode permettant de distinguer dans le sol une matière organique libre et une matière organique liée en effectuant une séparation par densité : la matière organique liée se trouve dans la fraction dense, la libre dans la fraction légère [1]. Bien que par cette méthode on n'effectue pas non plus une séparation très nette entre deux groupes de composés nous avons constaté que si l'on établissait la corrélation entre le rapport C/N global du sol et le rapport du carbone de la fraction légère au carbone total, la droite de régression coupait l'ordonnée pour une valeur de C/N voisine de 10. En dépit de son imprécision la

méthode permet donc statistiquement de séparer la matière organique libre à C/N élevé, de la matière organique liée à C/N voisin de 10 et qui, par ce caractère, correspond assez fidèlement au concept d'humus.

Pour l'étude dynamique de l'évolution de la matière organique des sols nous avions proposé jadis une formule donnant des résultats satisfaisants dans le cas de sols contenant peu de matières organiques libres (²); on est maintenant conduit à proposer deux équations correspondant, l'une à la dynamique de matières organiques fraîches que nous assimilerons à la fraction libre ou légère, l'autre à celle de matières organiques plus stables que nous considérons comme humus; celles-ci, provenant de la transformation des premières, pourront, dans la plupart des cas, être assimilées à la fraction liée ou dense.

Soit A la matière organique labile contenue dans le sol, m l'apport annuel et α un paramètre de destruction englobant la minéralisation d'une partie de la matière organique fraîche par action microbienne et la transformation d'une autre partie en humus. Nous écrivons comme dans la formule antérieure :

$$\text{(I)} \qquad \frac{dA}{dt} = m - \alpha A, \qquad \text{d'où} \qquad A = \left(A_0 - \frac{m}{\alpha}\right)e^{-\alpha t} + \frac{m}{\alpha},$$

t est le temps; à l'équilibre, t croissant indéfiniment, on obtient $A = m/\alpha$.

Soit maintenant B la quantité de matière organique stable ou d'humus dans le sol, k le coefficient isohumique, c'est-à-dire la fraction de matière organique fraîche transformée en humus, et β le paramètre de destruction de l'humus par minéralisation. On peut écrire :

$$\text{(II)} \qquad \frac{dB}{dt} = k\alpha A - \beta B,$$

d'où, en remplaçant A par sa valeur obtenue en (I) :

$$B = \left(B_0 - \frac{km}{\beta}\right)e^{-\beta t} + k\left(A_0 - \frac{m}{\alpha}\right)\frac{\alpha}{\alpha - \beta}(e^{-\beta t} - e^{-\alpha t}) + \frac{km}{\beta}$$

à l'équilibre, on obtient $B = km/\beta$.

Avec les notations utilisées dans les publications citées (²), le coefficient isohumique noté ici k s'écrira k_1, le paramètre noté ici β s'écrira k_2. Ces équations permettent de représenter l'ensemble des cas existant dans le milieu naturel :

Dans les milieux mal aérés, acides, ou au contraire par trop secs, la matière organique s'accumule, le coefficient α étant particulièrement faible. Il en résulte un accroissement du rapport C/N de la matière organique totale du sol. Supposons qu'on change les conditions du milieu par un labour ou par un drainage, les conditions d'évolution changent brus-

quement, α prend une valeur élevée, la teneur en matière organique totale diminue rapidement; une partie est détruite par minéralisation, une autre est transformée en humus, la valeur des coefficients k_1 et α dépendant, en premier lieu, de la teneur en azote et des conditions de milieu. Le coefficient k_2 de destruction de l'humus qui semble se situer entre 1 et 2 % paraît beaucoup plus constant que les valeurs α et k_1 bien que certains auteurs et nous-mêmes ([3]) ayons pu montrer qu'il croissait avec l'activité biologique générale. Quoi qu'il en soit à la suite de la transformation que nous avons envisagée, le rapport C/N baisse, tendant vers des valeurs de l'ordre de 10 caractéristiques semble-t-il de l'humus.

Nous avons procédé à quelques évaluations de α en le considérant comme paramètre d'évolution des matières organiques libres; nous avons constaté que sa valeur, qui est de l'ordre de 1 en sol cultivé (unité de temps : l'année) peut tomber à 1/10 pour des rendzines ou des sols marécageux, et même à des valeurs plus faibles pour des humus bruts et des terres de bruyère (1/30). Cela signifie que la quantité de matière organique libre accumulée à l'équilibre est de l'ordre respectivement de 1 fois, de 10 fois et de 30 fois les apports annuels. On voit donc que les matières organiques libres dont l'évolution est rapide en sol cultivé peuvent avoir une évolution très lente dans certaines conditions. Les matières organiques liées qui proviennent de l'évolution des précédentes ont une vitesse de destruction moins variable, et presque toujours faible; la quantité accumulée à l'équilibre est de l'ordre de 20 fois l'apport annuel de matière fraîche ($k_1/k_2 = 20$), il semble que pour les rendzines cette quantité soit nettement plus élevée que pour les limons cultivés.

Cette méthode de calcul fait évidemment appel à des hypothèses discutables supposant une certaine constance des paramètres dans un milieu donné et l'existence d'une proportionnalité entre les quantités de substances détruites et les stocks du milieu; toutefois, cette même hypothèse appliquée de façon beaucoup moins nuancée au seul cas de l'humus a permis d'établir des ordres de grandeur qui sont actuellement utilisés en pratique pour apprécier le bilan humique ([4]). La seule différence avec les formules actuelles vient de ce que nous considérons une évolution plus progressive de la matière organique apportée au sol qui, dans le cas précédent, était supposée évoluer obligatoirement de façon très rapide; il est donc raisonnable de proposer les formules que nous venons de présenter puisque nous disposons d'une méthode permettant en général d'apprécier la teneur en matière organique fraîche.

A côté des valeurs de prévision et de description que peuvent avoir ces calculs, ils ont l'avantage de permettre une meilleure critique et une meilleure analyse des faits expérimentaux en définissant séparément les diverses caractéristiques de la dynamique des matières organiques du sol.

(1) S. Hénin et L. Turc, *C. R. Ac. Agr.*, 35, 1949, p. 41; L. Turc, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 427.

(2) S. Hénin et M. Dupuis, *An. Agr.*, 1945, p. 19-29.

(3) G. Barbier et R. Guennelon, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 550.

(3) R. Bétrémieux et L. Turc, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2552.

(4) J. Kortleven, *C. R. 5e Congrès International de la Science du Sol*, Léopoldville, 1954, no 3, p. 160-164.

(Laboratoire des sols, Versailles.)

PHYSIOLOGIE. — *La théorie neuro-humorale de la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire; rôle du stimulus neurogénique lié à l'activité motrice et, en particulier, du stimulus proprioceptif.* Note de MM. **Pierre Dejours**, **Roland Flandrois**, Mlle **Yvette Labrousse** et Mme **Jeanne Raynaud**, présentée par M. Léon Binet.

Une théorie récente admet que deux groupes de facteurs, l'un nerveux, l'autre humoral, contrôlent la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire (1).

Les stimulus humoraux sont représentés par des modifications physiques ou chimiques du sang circulant, agissant sur les centres respiratoires, soit directement, soit indirectement par des nerfs afférents provenant des récepteurs baro-sensibles ou chémo-sensibles situés au contact des vaisseaux; dans ce dernier cas, le mécanisme d'action est réflexe.

Les stimulus nerveux ou neurogéniques prennent naissance dans le cerveau, tel le stimulus cortical, ou à la périphérie dans les parties de l'organisme intéressées par les contractions musculaires, tel le stimulus proprioceptif; ces stimulus n'ont pas leur origine dans les propriétés du sang circulant.

Dans l'exercice dynamique prolongé, *sans phénomène d'effort*, la ventilation augmente brusquement; à l'arrêt de l'exercice la ventilation baisse instantanément. Ces phénomènes sont décrits sous les termes d'accrochage et de décrochage ventilatoires et sont nécessairement en relation, étant donné l'instantanéité de leur survenue, avec l'apparition et la disparition d'un stimulus neurogénique, contemporain de l'activité motrice. Par ailleurs, des stimulus lents, sans doute exclusivement de nature humorale, apparaissent un certain temps après le début de l'exercice; ces stimulus humoraux associés aux stimulus neurogéniques déterminent la ventilation du régime constant de l'exercice musculaire. Après l'arrêt de l'exercice et le décrochage ventilatoire, l'hyperventilation restante dépend des seuls stimulus humoraux.

La nature du stimulus neurogénique n'est qu'imparfaitement connue; cependant l'existence d'un stimulus proprioceptif mis en jeu par les phéno-

mènes mécaniques que comporte l'activité motrice, est certaine ([2]), ([3]), ([4]). Un stimulus proprioceptif peut être produit artificiellement par la mobilisation passive; dès le début du mouvement passif, la ventilation augmente. Mais cette hyperventilation est « inutile » puisque le métabolisme énergétique n'est pas augmenté : une hypocapnie s'installe immédiatement et modère l'hyperventilation initiale. Finalement la ventilation s'établit à une valeur stable, supérieure à la valeur de repos; cette hyperventilation est la résultante d'un stimulus neurogénique et d'un stimulus gaz carbonique relativement faible et s'accompagne transitoirement d'une augmentation du quotient respiratoire.

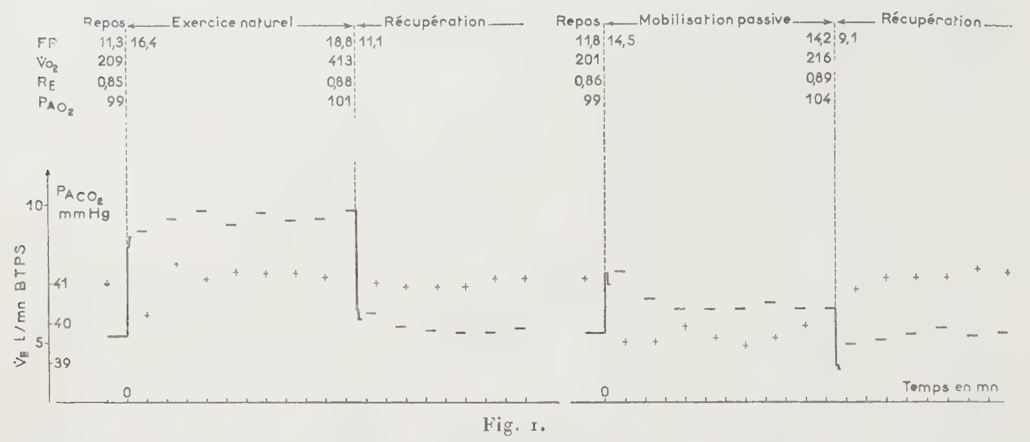


Fig. 1.

Étude de diverses grandeurs respiratoires au cours de l'exercice musculaire actif, sans effort, prolongé, et de la mobilisation passive prolongée (16 expériences sur deux sujets).

Le sujet étant allongé les jambes pendantes au bord d'une table amène alternativement à la fréquence de 60 par minute les jambes de la position verticale à la position horizontale; l'exercice passif, réalisé par un aide, est identique quant à l'amplitude et à la fréquence du mouvement.

$\dot{V}_E$, débit ventilatoire en l/mn BTPS; FR, fréquence respiratoire par minute; R_E, quotient respiratoire calculé à partir de l'air expiré; $\dot{V}_{O_2}$, consommation d'oxygène en ml/mn STPD; P_{AO_2} et P_{ACO_2}, pressions alvéolaires d'oxygène et de gaz carbonique en mm Hg. L'air alvéolaire est obtenu par la methode de Haldane (début de l'expiration). Au début des périodes d'exercice et de récupération la ventilation est mesurée cycle par cycle; les tirets indiquent la ventilation moyenne des 30 s qui précèdentle prélèvement d'air alvéolaire.

Dans le cas de l'exercice naturel, l'hyperventilation revêt un caractère téléologique, puisque les échanges gazeux sont augmentés; l'hypocapnie secondaire n'apparaît pas.

A l'arrêt de l'exercice actif ou passif, le stimulus neurogénique lié à l'activité motrice disparaît et le décrochage ventilatoire survient. Mais si à l'arrêt de l'exercice musculaire actif, la ventilation restante s'établit à un niveau supérieur à celui de repos en rapport avec l'importance des stimulus humoraux qui se sont développés au cours de l'exercice, par contre à l'arrêt de la mobilisation passive l'existence d'une hypocapnie conduit à une ventilation inférieure à celle de repos.

L'ensemble de ces considérations représente une conséquence directe de la théorie neuro-humorale, et les résultats des expériences représentés dans la figure 1 semblent confirmer le bien-fondé de ses principes généraux.

Les résultats obtenus appellent quelques commentaires :

1° L'accrochage ventilatoire de la mobilisation active naturelle est plus élevé que celui de la mobilisation passive ([4]).

2° Ces accrochages ventilatoires ne sont pas modifiés par l'arrêt de la circulation obtenue au moyen de garrots placés à la racine des cuisses. Cette observation prouve bien que les variations ventilatoires observées sont d'origine nerveuse et ne sont pas en rapport avec des modifications concomitantes des pressions du sang, qui auraient pu agir sur la ventilation par l'intermédiaire des baro-récepteurs.

3° Dans ce cas d'exercice volontaire, les mouvements se font « à vide »; les contractions musculaires développent des forces relativement minimes, et le métabolisme est très peu augmenté. Le stimulus neurogénique est important et les stimulus humoraux à peu près inexistants. Dès lors à l'arrêt de l'exercice, il est tout naturel d'observer un retour de la ventilation à une valeur voisine de celle de repos, pratiquement sans période de récupération.

La théorie neuro-humorale de la régulation de la ventilation au cours de l'exercice musculaire fait intervenir deux groupes de facteurs : les uns neurogéniques, liés à l'activité motrice apparaissent et disparaissent avec elle; les autres, représentés par les variations physiques et chimiques du sang, se développent lentement au cours de l'exercice. Cette théorie neuro-humorale permet de prévoir comment évolueront et divergeront la ventilation et les pressions alvéolaires de l'oxygène et du gaz carbonique au cours de l'exercice naturel, volontaire, prolongé, et au cours de la mobilisation artificielle, passive, prolongée. Le stimulus proprioceptif, mis en jeu par les phénomènes mécaniques que comporte l'activité motrice, représente un stimulus ventilatoire important et contribue dans l'exercice naturel à la régulation de la ventilation.

([1]) P. Dejours, Y. Labrousse et A. Teillac, *J. Physiologie*, 48, 1956, p. 484-488.

([2]) W. G. Harrison, J. A. Calhoun et T. R. Harrison, *Amer. J. Physiol.*, 100, 1932, p. 68-73.

([3]) J. H. Comroe et C. F. Schmidt, *Amer. J. Physiol.*, 138, 1943, p. 536-547.

([4]) P. Dejours, A. Teillac, Y. Labrousse et J. Raynaud, *Rev. Franç. Et. Clin. Biol.*, 1, 1956, n° 5, p. 504-517.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'utilisation du rapport de l'iode 131 des hématies sur l'iode 131 du plasma et du rapport de conversion pour l'étude de la fonction thyroïdienne chez les Colombidés.* Note de M[me] **Françoise Poivilliers-de la Querière** et M. **François Lachiver**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans le sang des Colombidés, les hématies sont perméables aux iodures et très peu perméables aux hormones thyroïdiennes ; il existe une relation linéaire entre le rapport H/P et le rapport de conversion déterminé après précipitation trichloracétique des protéines plasmatiques. Ces deux tests sont donc des critères valables de l'activité thyroïdienne chez les espèces étudiées.

Au cours de l'étude de la fonction thyroïdienne chez les Colombidés, nous avons été amenés à vérifier chez ces Oiseaux la validité de deux tests utilisés couramment chez divers Mammifères pour évaluer la vitesse d'apparition des hormones thyroïdiennes dans le sang : le rapport ^{131}I organique/^{131}I plasmatique total en pour-cent ou rapport de conversion (R. C.) (1) et le rapport ^{131}I des hématies/^{131}I du plasma ou rapport H/P (2), (3). En particulier, l'érythrocyte nucléé des Colombidés est-il perméable aux iodures et imperméable aux hormones thyroïdiennes comme l'hématie anucléée des Mammifères (4), ou bien se comporte-t-il comme l'hématie nucléée de certains poissons (5) ?

Dans ce but nous avons déterminé simultanément *in vivo* et *in vitro* les rapports H/P et R. C. dans le sang de Pigeons domestiques (*Columba livia*, var. *domestica*) et de Pigeons ramiers (*Columba palumbus*) en présence de ^{131}INa ou de thyroxine marquée, et cherché à établir une relation éventuelle entre les deux tests.

Méthodes. — Le sang est prélevé par ponction de la veine humérale et recueilli sur héparine. Dans les expériences *in vitro*, 10 µl de solution isotonique contenant environ 10^5 impulsions/mn de ^{131}INa sans entraîneur ou de thyroxine marquée (12) sont ajoutés à 1 ml de sang provenant d'Oiseaux normaux ou radiothyroïdectomisés. Le tube, bouché, est incubé à 38° et fréquemment agité. L'étude *in vivo* de la répartition des iodures entre hématies et plasma est effectuée sur des Oiseaux injectés intrapéritonéalement par une dose traceuse de ^{131}INa (8 à 10 µC) et dont le fonctionnement thyroïdien a été bloqué par le perchlorate de sodium ou supprimé par radiothyroïdectomie afin d'éviter l'interférence d'hormones marquées d'origine endogène. Le comportement *in vivo* de la thyroxine est étudié 1 h après injection intraveineuse de cette hormone marquée.

Les échantillons de sang sont centrifugés à 6 000 t/mn pendant 20 mn, puis hématies et plasma sont pesés séparément (après élimination de la couche supérieure des globules) et leur radioactivité mesurée au compteur

à scintillation (cristal creux). L'iode organique plasmatique est séparé de l'iode inorganique par précipitation à l'acide trichloracétique.

Résultats et discussion. — Le tableau donne l'essentiel des résultats obtenus ([13]). L'hématie des Colombidés se révèle très perméable à l'iodure, H/P étant égal en moyenne à 0,55, qu'il soit déterminé, *in vitro* ou *in vivo* chez l'animal normal ou chez l'Oiseau dont le fonctionnement thyroïdien a été perturbé.

Par contre, dans le sang de ce groupe, les hématies sont vraisemblablement très peu perméables aux hormones thyroïdiennes. En effet, *in vitro* comme *in vivo* le rapport H/P mesuré 1 h après adjonction de thyroxine est compris entre 0,09 et 0,11.

Espèce utilisée.	Mode opératoire.	Temps d'incubation ou après injection (h).	Rapport hématie/plasma.	Rapport de conversion (%).
	En présence d'iodure radioactif.			
C. Palumbus (3).....	Normale *in vitro*	0,30	0,57	5,5
C. Livia (3).........	*Id.*	0,30	0,51	2,1
C. Livia (3).........	Thyroïdectomisée *in vitro*	0,30	0,55	1,5
C. Livia (3).........	Perchlorate *in vivo*	2	0,54	2,6
		7	0,59	2,3
		30	0,56	3,7
C. Palumbus (1).....	Thyroïdectomisée *in vivo*	7	0,59	1,1
		96	0,59	6,7
	En présence de thyroxine marquée.			
C. Livia (2).........	Normale *in vitro*	0,30	0,11	86,9
C. Livia (2).........	» *in vivo*	1	0,09	89,5
C. Palumbus (2).....	*Id.*	1	0,11	82,7

Le chiffre ( ) indique le nombre d'Oiseaux utilisés.

Les valeurs du rapport de conversion indiquent, d'une part, que la précipitation trichloracétique réalise une séparation satisfaisante des fractions iodées, organique et inorganique du plasma ([14]), d'autre part qu'il existe une relation entre les valeurs du rapport H/P et C. R. Nous avons vérifié expérimentalement cette relation exprimée par la formule théorique : $k\,(100 - \text{R. C.}) = \text{H/P} \times 100$, *in vitro* en ajoutant à du sang de pigeon des quantités connues de radioiodure et de thyroxine marquée (coefficient de corrélation : 0,966 pour 9 déterminations), puis *in vivo* en fonction du temps après injection de radioiodure (coefficient de corrélation : 0,960 pour 60 déterminations).

Nos données sur la perméabilité des hématies des Colombidés à l'iodure sont en accord avec celles de Tixier-Vidal ([6]) sur d'autres Oiseaux (poussin,

canard) dont les H/P sont compris entre 0,53 et 0,66. Ces perméabilités sont très comparables à celles des érythrocytes de plusieurs Mammifères dont le H/P varie de 0,56 à 0,77 (2), (7), (8), (9), mais supérieures ou égales à celles des hématies des Poissons chez lesquelles Fontaine et Leloup ont mis en évidence de grandes différences spécifiques (5).

La même analogie de comportement des hématies de Colombidés et de Mammifères se retrouve également vis-à-vis de leur imperméabilité relative aux hormones thyroïdiennes. Toutefois les valeurs de H/P que nous indiquons pourraient signifier une certaine pénétration de l'hormone dans les hématies, mais remarquons, d'une part, que les échantillons de thyroxine utilisés contiennent des quantités notables d'iodures, d'autre part qu'une certaine quantité de plasma reste incluse dans les hématies après centrifugation. Les valeurs du rapport H/P corrigées de la fraction d'iodure présente dans le plasma s'abaissent à 0,05 en moyenne. La radioactivité résiduelle des hématies égale à 5 % de celle du plasma provient donc en majeure partie de la fraction plasmatique incluse [évaluée à 5 % chez les Mammifères mais qui peut être supérieure chez certains Oiseaux (10)].

Tixier-Vidal (6), par contre, note une fixation partielle de la thyroxine par les hématies de poussin et de canard (H/P compris entre 0,19 et 0,24 *in vitro* après 1 h d'incubation). Peut-être existe-t-il aussi chez les Oiseaux des différences spécifiques analogues à celles constatées chez les Poissons (11).

Quoi qu'il en soit de ces différences spécifiques éventuelles, le rapport hématies/plasma et le rapport de conversion sont des critères valables de l'activité thyroïdienne chez les Colombidés.

(1) D. E. Clark, R. H. Moe et E. E. Adams, *Surgery*, 26, 1949, p. 331.

(2) R. Courrier, F. Morel, A. Colonge et S. André, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 423.

(3) W. White, *J. Lab. clin. Med.*, 41, 1953, p. 516.

(4) F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Sue, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 325.

(5) M. Fontaine et J. Leloup, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1.

(6) A. Tixier-Vidal, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1665.

(7) R. Courrier, F. Morel et A. Colonge, *Ann. Endocrinol.*, 15, 1954, p. 751.

(8) N. S. Halmi, R. G. Stuelke et M. D. Schnell, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 134.

(9) J. E. Rall, M. H. Power et A. Albert, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 74, 1950, p. 460.

(10) R. H. Gourley, *Amer. J. Physiol.*, 190, 1957, p. 536.

(11) J. Leloup, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 368.

(12) La thyroxine marquée nous a été fournie par le C. E. A. et est employée immédiatement. La pureté du produit est vérifiée par radiochromatographie quantitative en butanol NH_4OH 2 N et en pentanol tertiaire NH_4OH 2 N, solvants permettant une séparation satisfaisante. La répartition est la suivante : iodure, 15 % ; thyroxine, 74 % ; triiodothyronine, 5 % ; non déterminé, 6 %.

(13) Les résultats détaillés seront publiés dans un article sous presse dans *Zeitsch. f. vergl. Physiol.*

([14]) Notons toutefois que pour les valeurs élevées de H/P, une fraction non négligeable des iodures, égale en moyenne à 3,6 %, est précipitée avec des protéines plasmatiques (tableau).

(*Laboratoire de Physiologie générale du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

NUTRITION. — *Vitamine D et rétention du calcium administré au jeune Rat par voie parentérale.* Note de Mlle **Denise Hugot** et M. **Jean Causeret**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le jeune Rat, le coefficient de rétention du calcium injecté par voie intrapéritonéale, à une dose voisine de 20 mg par jour, dépasse 90 %, même en l'absence de vitamine D. Ces résultats suggèrent que l'accroissement, sous l'action de la vitamine D, de la rétention du calcium administré par voie orale, peut être dû uniquement à une augmentation de l'absorption intestinale du calcium.

L'existence d'une excrétion active de calcium endogène à travers les muqueuses de l'intestin rend difficile l'étude distincte des processus d'absorption intestinale et d'utilisation métabolique du calcium alimentaire.

Pour écarter cette difficulté, on peut songer à éliminer le facteur « absorption intestinale » en introduisant le calcium dans l'organisme par voie parentérale. Cette méthode a été appliquée chez le jeune Rat par Blaizot et de Sacy ([1]), qui ont conclu à une rétention intégrale du calcium administré en injections intrapéritonéales à la dose de 15 mg par jour et par 100 g de poids, sous forme de gluconate ou de méthylacétylthiosulfate. Cependant, le travail précédent a été réalisé sur des animaux qui recevaient une quantité appréciable de calcium par voie orale, et dont le régime renfermait de la vitamine D. Il était donc intéressant de reprendre l'étude du problème avec un régime de taux calcique très faible, pourvu ou non de vitamine D, en vue d'en tirer éventuellement quelques conclusions relatives au mode d'action de la vitamine D sur le métabolisme du calcium.

Protocole expérimental. — Douze rats mâles de 130 à 150 g reçoivent un régime alimentaire à 0,012 % de calcium, identique à celui utilisé au cours d'une étude antérieure ([2]). Douze autres rats de même sexe et de même poids reçoivent simultanément le même régime, additionné de 300 U. I. de vitamine D_3 pour 100 g secs. La consommation de nourriture de ces rats est alignée sur celle des sujets privés de vitamine D.

Le troisième jour, chacun des deux groupes précédents est divisé en deux lots. Pendant les dix jours suivants, les sujets d'un lot de chaque groupe reçoivent quotidiennement deux injections intrapéritonéales de 2 ml d'une solution de gluconate de calcium apportant 20 mg de calcium au

total [3]. Dans les mêmes conditions, les témoins appartenant au deuxième lot de chaque groupe reçoivent deux injections d'eau distillée. L'évaluation du bilan calcique, par détermination des ingesta et des excréta, commence 24 h après les premières injections et prend fin 24 h après les dernières : elle porte donc sur une période de dix jours.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	Sans vitamine D.		Avec vitamine D.	
	Lot I.	Lot II.	Lot I_D.	Lot II_D.
Ca injecté (mg)	170 [4]	–	170 [4]	–
Ca ingéré (mg)	12,1	12,5	11,8	12,3
Ca fécal (mg)	7,5	4,3	7,8	4,5
Ca urinaire (mg)	9,8	3,1	10,9	2,2
Ca excrété total (mg)	17,2	7,5	18,7	6,7
Ca retenu (mg)	164,8	5,0	163,1	5,5

On voit que la vitamine D n'exerce d'influence ni sur les échanges calciques des sujets qui reçoivent du calcium par voie intrapéritonéale, ni sur ceux des témoins. Avec ou sans vitamine D, le coefficient de rétention du calcium injecté est remarquablement élevé. S'il est impossible de calculer ce coefficient avec exactitude — puisque rien ne permet de discriminer la part du calcium injecté dans le calcium excrété — on peut affirmer pourtant qu'il dépasse 90 % mais reste inférieur à 100 %. En effet :

— même si le calcium excrété par les sujets des lots I et I_D provenait en totalité du calcium injecté (ce qui n'est certainement pas le cas), on pourrait en conclure que ce dernier est retenu dans une proportion de 90 % environ;

— l'accroissement appréciable des pertes intestinales et rénales du calcium, provoqué par les injections, interdit d'attribuer au calcium administré par voie intrapéritonéale un coefficient de rétention de 100 %.

Il est intéressant de rappeler ici que, chez des rats de même sexe et de même âge qui reçoivent *par voie orale* des quantités de calcium égales à celles qui ont été administrées dans la présente expérience par voie parentérale, le régime doit contenir de la vitamine D pour que le coefficient de rétention du calcium atteigne ou même dépasse 90 %; lorsque la vitamine D est supprimée du régime, le coefficient tombe aux environs de 70 % [5].

Les résultats rapportés plus haut suggèrent donc que l'accroissement de la rétention du calcium alimentaire provoqué par la vitamine D est dû uniquement à une augmentation de l'absorption intestinale du calcium, la proportion du calcium absorbé qui se fixe dans l'organisme n'étant vraisemblablement pas modifiée par la vitamine.

[1] S. Blaizot et G. de Sacy, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 315.

(2) J. Causeret et D. Hugot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2467.

(3) Quantité de calcium inférieure à celle que l'organisme des animaux peut fixer : des rats de même souche, de même sexe et de même âge, soumis à un régime complet à 0,4-0,5 % de calcium, en retiennent de 25 à 30 mg par jour.

(4) Trois injections sur vingt n'ayant pu être effectuées, les animaux ont reçu en 10 jours 170 mg de calcium et non 200.

(5) J. Causeret, *Ann. Zootechnie*, 5, 1955, p. 5.

(*Laboratoire d'Études sur la Nutrition de l'I.N.R.A.,*
16, *rue de l'Estrapade, Paris,* 5e.)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique et fonctionnement des coenzymes respiratoires* (1). Note de Mme **Alberte Pullman** et M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Parmi les plus importants enzymes de la chaîne d'oxydo-réduction figurent les nucléotides de pyridine et les flavoprotéines. Chaque enzyme est constitué par une protéine spécifique opérant en conjonction avec un coenzyme mais, alors que les protéines peuvent être très variées, il n'existe que quelques coenzymes. Dans les nucléotides de pyridine, le coenzyme est, en général, le diphosphopyridinenucléotide (DPN) ou le triphosphopyridinenucléotide (TPN), dans les flavoprotéines c'est, en général, un dérivé de la riboflavine, soit flavinemononucléotide (FMN), soit flavine-adénine-dinucléotide (FAD). La réduction réversible s'opère dans ces deux types de transmetteurs d'électrons, respectivement, au niveau du résidu nicotinamidique ou du noyau d'isoalloxazine.

Les notations suivantes ont été adoptées pour les formes oxydées et réduites :

DPN. DPNH.

FMN. FMNH$_2$.

Les limites imposées à cette Note ne nous permettent de reproduire

ici que les conclusions qui nous paraissent particulièrement importantes. Un article complémentaire présentera les techniques de calcul utilisées ainsi qu'une description et une discussion détaillées des résultats.

L'étude de ceux-ci permet de constater en premier lieu que *le processus d'oxydo-réduction peut être lié aux valeurs des énergies de la plus basse orbitale libre* (p. b. o. l.) *et de la plus haute orbitale occupée* (p. h. o. o.) *des composés mis en jeu* (²).

	DPN^+.	DPNH.	FMN.	$FMNH_2$.
Énergie de la p. b. o. l.	—0,356	—0,915	—0,343	—0,979
» de la p. h. o. o.	1,032	0,298	0,496	—0,105

Ainsi on observe qu'aussi bien dans le DPN^+ que dans le FMN, la p. b. o. l. est située relativement très bas (valeur absolue du coefficient d'énergie < 0,4), ce qui a pour effet de conférer à ces molécules une très forte électroaffinité. Par conséquent, ces formes oxydées des coenzymes seront d'excellents accepteurs électroniques. Leurs p. h. o. o. sont situées relativement bas aussi (surtout celle du DPN^+), ce seront donc, corrélativement, de médiocres ou mauvais donneurs d'électrons.

Or, on observe un renversement complet de cette distribution des énergies des deux orbitales précédentes dans les formes réduites des coenzymes. Leur p. b. o. l. s'est nettement élevée (valeur absolue du coefficient > 0,7), phénomène entraînant la disparition du pouvoir accepteur d'électrons. En revanche, la réduction s'accompagne d'une élévation très forte de la p. h. o. o. (coefficient < 0,3), phénomène conférant à la molécule un très fort pouvoir donneur d'électrons.

Ainsi donc, l'oxydo-réduction s'accompagne dans chaque couple, DPN^+*-DPNH et FMN-*$FMNH_2$*, d'une réorganisation instantanée des niveaux énergétiques et, en particulier, de ceux correspondants à la p. h. o. o. et la p. b. o. l., de façon que dans chaque cas une orbitale libre particulièrement basse se trouve associée à la forme oxydée et une orbitale libre particulièrement élevée à la forme réduite. La forme oxydée aura donc une tendance naturelle à accepter des électrons et la forme réduite à en perdre.*

De plus, ce jeu de bascule naturel et rapide doit trouver un élément moteur complémentaire dans une propriété très particulière du $FMNH_2$. *Ainsi, caractéristique tout à fait exceptionnelle et qui n'a encore été observée jusqu'ici pour aucun composé existant, la p. h. o. o. du* $FMNH_2$ *est une orbitale antiliante, le signe de son coefficient d'énergie étant celui des orbitales qui ne sont en général occupées que dans les états excités de molécules. Cet état de choses signifie que l'occupation de cette orbitale dans l'état fondamental de la molécule représente un arrangement foncièrement instable et que le* $FMNH_2$ *aura donc une extrême tendance naturelle à expulser les électrons situés sur cette orbitale. Cette particularité du* $FMNH_2$ *rend compte tout*

naturellement de l'autoxydabilité de ce coenzyme (à la différence du DPNH qui n'est pas autoxydable et dont la réoxydation nécessite un système à potentiel plus élevé, qui, en l'occurence, est justement une flavoprotéine).

Cette caractéristique d'instabilité, contenue dans l'un des éléments de la chaîne d'oxydo-réduction représente la garantie de continuité et de rapidité de ce jeu de bascule qui nous occupe. Elle en traduit le caractère en quelque sorte obligatoire et représente peut-être une tentative de la nature vivante de résoudre, à sa manière, le problème d'activation dans les réactions biochimiques. Si cette observation se confirmait, sous une forme appropriée, dans d'autres cas, il y aurait là, un élément nouveau, d'une signification fondamentale pour le mécanisme de l'action enzymatique.

L'étude de la répartition électronique dans ces différents composés apporte d'utiles informations sur l'aspect chimique de la réduction. L'étude du DPN^+ est particulièrement importante à ce sujet à cause des discussions récentes sur la structure du DPNH (³), celle de la riboflavine à cause du nombre de problèmes dans lesquels intervient ce composé : cancérogenèse, chimiothérapie anticancéreuse, bioluminescence, etc.

(¹) Ce travail a bénéficié d'une subvention C-3073 du Public Health Service des États-Unis.

(²) Nous avons étudié récemment, en relation avec ces énergies, le problème général du pouvoir donneur et accepteur d'électrons de plusieurs groupes des molécules de grand intérêt biochimique : purines et pyrimidines des acides nucléiques, aminoacides aromatiques des protéines, ptéridines, flavines, etc. *Voir* B. Pullman et A. Pullman, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (sous presse).

(³) M. E. Pullman, A. San Pietro et S. P. Colowick, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 192; C. P. Colowick, dans *The mechanism of enzyme action*, John Hopkins Press, Baltimore, 1954, p. 353 et 381; T. P. Singer et E. B. Kearney, *Advances in Enzymology*, 15, 1954, p. 1, et H. R. Mahler, *Ann. Rev. Biochemistry*, 26, 1957, p. 17.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Destinées de l'arginine uniformément marquée introduite par voie parentérale chez le Rat.* Note (*) de MM. **Paul Boulanger** et **Roger Osteux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'injection intrapéritonéale chez le Rat de L-arginine uniformément marquée par ^{14}C est suivie de l'excrétion prédominante des substances radioactives suivantes : arginine, ornithine, urée, créatinine, acide γ-guanidobutyrique, acide δ-guanido-*n* valérique et une base non identifiée.

La dégradation de l'arginine dans l'organisme des animaux supérieurs est encore imparfaitement connue. En effet, le processus prédominant est le cycle de l'uroégenèse; quant à la destinée de l'ornithine (qui prend également naissance dans les réactions de transamidination), elle a fait

l'objet de nombreux travaux qui ont établi ses relations avec la proline et l'acide glutamique. Mais le sort de l'arginine en tant que telle (c'est-à-dire avec son groupement guanidine intact) reste mal précisé. L'identification dans l'urine de Rat et d'Homme de l'acide γ-guanidobutyrique ([1]), ([2]), permet d'envisager l'éventualité d'une désamination oxydative en acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique, suivie d'une décarboxylation oxydative; en faveur de cette hypothèse plaide l'isolement, à partir de l'urine humaine, de l'acide δ-guanido-*n* valérique, dont la formation s'expliquerait par une réduction de l'acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique ([3]). Nous avons antérieurement établi ([4]) le passage de l'arginine à l'acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique et à l'acide γ-guanidobutyrique sous l'action de la L-aminoacide-déshydrogénase du foie de Dindon. Si une telle réaction a lieu chez

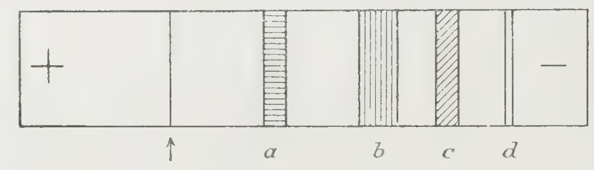


Fig. 1. — Électrophorèse à pH 3,9 de l'élution par l'ammoniaque N/1 de la permutite 50. Urine de 8 h.

les Mammifères, on ne peut espérer la mettre en évidence (qu'on ait recours à une surcharge en arginine ou à de l'arginine marquée) qu'en utilisant la voie parentérale, pour éviter la transformation rapide en ornithine et urée au cours de la traversée hépatique de l'arginine introduite par voie digestive. Nous avons adopté le mode opératoire suivant.

A des rats mâles adultes Wistar de 300 g environ, maintenus à jeun depuis 24 h, on injecte dans la cavité péritonéale une solution contenant de la L-arginine uniformément marquée par ^{14}C (5 μC) et 50 mg de L-arginine non marquée. Les animaux sont placés immédiatement dans une cage permettant de recueillir la totalité des urines émises; ils sont maintenus à jeun mais reçoivent de l'eau à volonté. Les urines, additionnées de toluène pour éviter les proliférations microbiennes, sont prélevées au bout de 8, 24 et 48 h. Elles sont immédiatement soumises à un fractionnement de base sur une colonne d'echangeur de cations (permutite 50); le liquide effluent et les eaux de lavage sont concentrés pour la recherche éventuelle des composés neutres ou acides radioactifs; le liquide d'élution ammoniacale (NH_4OH N/1) est soumis à une électrophorèse séparative sur papier (appareil « en toit »; 365 V pendant 10-12 h; tampon pyridine-acide acétique de pH 3,9). La révélation de l'électrophorégramme est effectuée par autoradiographie : la figure 1 reproduit les résultats obtenus. Les bandes radioactives qui correspondent respectivement aux aminoacides neutres (*a*), ω-aminés (*b*), basiques (*c*) et à des composés très basiques (*d*), sont découpées et éluées séparément; les liquides d'élution sont chromatographiés en deux dimensions dans les solvants butanol acétique et phénol (NH_3 3 %); les chromatogrammes sont révélés par autoradiographie. L'identification des taches radioactives est réalisée d'abord par la mesure des R_F, ensuite par des chromatographies en présence de témoins internes suivies de révélation par autoradiographie et par des réactions spécifiques.

Nous avons rassemblé dans un seul schéma (*fig.* 2) les chromatogrammes

des différentes bandes. Les composés radioactifs excrétés dans l'urine dans les premières heures qui suivent l'injection de L-arginine marquée sont donc : l'arginine elle-même, l'ornithine ([5]), l'urée, la créatinine, l'acide γ-guanidobutyrique, l'acide δ-guanido-*n* valérique et une base non identifiée (qui n'est ni l'agmatine, ni la putrescine); il n'y a ni acide α-céto-δ-guanido-*n* valérique, ni α-hydroxy-δ-guanido-*n* valérique. Au bout de 24 et 48 h, les électrophorégrammes et les chromatogrammes se simplifient

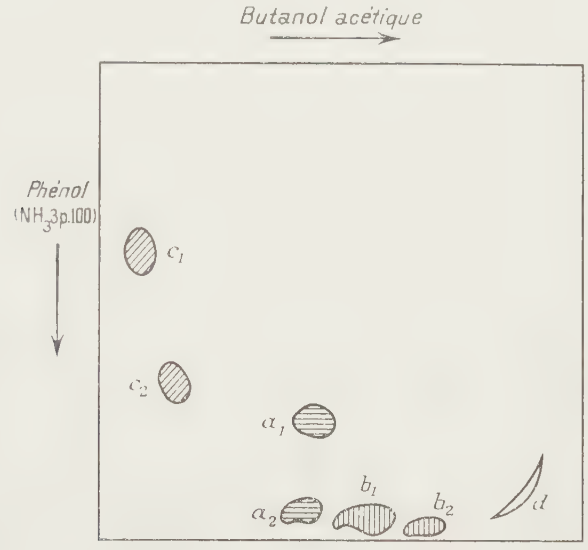


Fig. 2. — Superposition des quatre chromatogrammes correspondant aux quatre bandes récupérées après électrophorèse.
a_1, urée (R_F : 0,44 et 0,75); a_2, créatinine (0,42 et 0,95); b_1, acide γ-guanidobutyrique (0,46 et 0,96); b_2, acide δ-guanido-*n* valérique (0,58 et 0,98); c_1, ornithine (0,06 et 0,40); c_2, arginine (0,12 et 0,70); *d*, composé très basique inconnu.

et l'on ne trouve plus comme taches radioactives que l'ornithine, la créatinine et l'acide γ-guanidobutyrique. Il faut enfin signaler dans les urines de 8 h la présence d'une tache faiblement radioactive dans la zone de la proline, et dans les urines de 24 h une autre tache faible, mais bien délimitée, au niveau de l'acide γ-aminobutyrique. Le seul composé radioactif contenu dans le liquide effluent de la permutite 50 est l'urée.

Les acides γ-guanidobutyrique et δ-guanido-*n* valérique peuvent évidemment résulter de la transamidination des acides ω-aminés non marqués correspondants par le groupement amidine de l'arginine marquée; mais l'intensité des taches sur les autoradiogrammes est en faveur d'un passage *direct* de l'arginine aux acides ω-guanidylés, la preuve définitive ne pouvant être apportée que par la dégradation ménagée de ces composés et par l'expérimentation avec d'autres composés marqués.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) Ng.-v. Thoai, A. Olomucki, Y. Robin, L.-A. Pradel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2160.

([2]) Ng.-v. Thoai et G. Lacombe, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 437.

([3]) On ne peut évidemment exclure la formation par transamidination de l'acide δ-amino-valérique.

([4]) P. Boulanger et R. Osteux, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 552; 26, 1957, p. 143.

([5]) L'arginine et l'ornithine sont identifiées avec certitude par électrophorèse en milieu NH_4OH N/1 de pH 11.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Lille.*)

VIROLOGIE. — *Remarques sur les facteurs aspécifiques gouvernant l'évolution des infections virales. La notion d'état critique.* Note de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le développement du virus de la poliomyélite étant sensible aux variations de température et de pH, la réaction inflammatoire doit empêcher son développement et jouer un rôle dans la lutte contre l'infection virale. La possibilité de se développer en milieu acide à température élevée, deux propriétés soumises au jeu des mutations, sont parmi les composantes de la virulence.

Nous avons émis l'hypothèse que la fièvre joue un rôle dans l'évolution des infections virales et montré qu'une faible élévation de température (37 à 39°) entraîne effectivement une diminution considérable du rendement moyen des cellules infectées par une souche peu virulente du virus de la poliomyélite (type I, souche KP 4) ([1]), ([2]). Nous avons pu obtenir par culture à haute température des variants de ce virus se développant dans des conditions où la souche originelle ne se reproduit pas. Exprimé en pourcentage de la production virale à 37°, le rendement de la souche originelle est de 0,5 à 40°, alors que celui du variant est de 14 à 40° et de 2 à 41°. La possibilité de développement à température élevée semble donc bien être une propriété génétique du virus. La température n'est cependant pas le seul facteur qui gouverne le rendement. Nous avons été conduits à examiner l'influence des variations du pH du milieu sur le développement du virus de la poliomyélite. Au-dessous de pH 6,8 (on a fait varier la concentration en CO_3NaH et la pression de CO_2), une diminution de 0,1 unité entraîne, par rapport à pH 7,2, une diminution par un facteur 2 à 8 du rendement individuel moyen (cycle unique). Ces expériences ont pu être réalisées grâce à l'aide de la Fondation Nationale pour la Poliomyélite des États-Unis d'Amérique.

La production de particules infectieuses par une cellule infectée est sous la dépendance de facteurs extrinsèques. Pour comprendre la maladie virale, il faut considérer non pas une cellule mais une population cellu-

laire ou un organisme. Le sort d'une population cellulaire infectée par un petit nombre de particules virales dépendra en dernière analyse de la proportion des cellules infectées productrices de virus et du nombre de particules infectieuses produites par chacune des cellules. Tout processus agissant sur l'un des éléments du système modifiera l'équilibre, soit dans un sens C + favorable aux cellules et défavorable au virus, soit, *vice versa*, dans un sens C —. L'état d'équilibre, nécessairement précaire, est un « état critique ». En fait, on peut à volonté faire évoluer une population donnée de cellules infectées vers l'état C + ou C —, en faisant varier la concentration en anticorps antiviraux, la température ou le pH. C'est ainsi que pour le système cellule KB-souche KP 4, l'état critique est réalisé, à pH 7,2, pour une température comprise entre 39 et 40°. Cette température est comprise entre 38 et 39° pour une souche avirulente du type I (souche LS *c* 2 *ab* de A. Sabin), alors que pour un des variants « chauds » de KP 4, l'état du système est encore C — à 41°.

Dans un organisme comme dans une population cellulaire *in vitro*, l'évolution vers l'état C + ou C — doit dépendre à la fois de la constitution génétique du virus et des propriétés du milieu intérieur pathologique telles qu'elles résultent des réactions de l'organisme, celles-ci dépendant elles-mêmes de la nature du virus en jeu. En raison de l'interaction de nombreux facteurs, la situation est compliquée. On entrevoit cependant aujourd'hui une interprétation unitaire de toute une série de données.

On sait que, par suite d'une accumulation d'acide lactique et d'une tension accrue en CO_2, le pH des zones inflammatoires varie entre 5,5 et 6,5 et que l'infection virale augmente la production d'acide par diverses cellules. Dans une zone inflammatoire, le développement de certains virus sera nécessairement diminué et ce d'autant plus que la température sera plus élevée.

Dès 1938, R. L. Thompson ([3]) montrait que l'hyperthermie pouvait assurer la survie de lapins infectés par le virus de la myxomatose, et avec M. S. Coates ([4]), en 1942, étudiait l'influence de la température sur le développement de divers virus. Depuis, des expériences analogues ont été publiées, en particulier par Walker et Boring : une diminution ou une augmentation de 2° de la température interne de souris infectées par le virus de Coxsackie oriente l'animal infecté vers la mort ou vers la guérison ([5]). D'après Dubes et Wenner ([6]), le virus de la poliomyélite, cultivé à 30 et à 23°, présente une virulence diminuée pour le Singe. Ce résultat s'explique si le développement de variants sélectionnés à basse température est défavorisé à température élevée.

M. Vogt, R. Dulbecco et H. A. Wenner ([7]) ont montré que la plupart des souches peu virulentes du virus de la poliomyélite ne donnent pas de plages dans des milieux acides, milieux qui peuvent jouer un rôle sélec-

teur pour les mutants virulents. A. Sabin (8) a d'ailleurs constaté une corrélation entre le développement en milieu acide et la virulence pour le système nerveux. S'il est exact que l'inflammation joue un rôle dans la lutte contre l'infection virale, les souches virulentes doivent être capables de se développer dans des cellules maintenues en milieu acide. Suivant A. Sabin, toutes les souches « acides » ne sont cependant pas pathogènes, ce qui est normal s'il s'agit là de l'une seulement des composantes de la virulence. C'est probablement à la diminution de la réaction inflammatoire que la cortisone doit son effet activant dans les infections virales, effet qui n'a, semble-t-il, pas reçu jusqu'ici d'interprétation. Et c'est probablement à l'action combinée d'une température élevée et d'un pH bas qu'est due l'autostérilisation de certaines neuro-infections virales aiguës.

Il est logique de supposer que la possibilité de se développer à température élevée et à pH bas sont parmi les composantes du pouvoir pathogène des virus, et que, d'une manière plus générale, tout changement permettant à un virus de surmonter les conditions nouvelles engendrées par les réactions de l'organisme l'inclinera vers une plus grande virulence.

Les variants du virus de la poliomyélite se développant à température élevée sont, nous l'avons constaté, sensibles à une baisse de pH. Les deux composantes de la virulence considérée ici sont donc des variables indépendantes. Il doit être possible d'accumuler systématiquement sur un même virus par sélection en milieu alcalin à basse température des mutations « avirulence » différentes et d'obtenir ainsi des virus vaccins non pathogènes à probabilité de réversion basse.

Le rôle du milieu intérieur pathologique dans l'évolution de certaines infections a été bien mis en évidence par R. Dubos qui a clairement analysé le mécanisme par lequel la réaction inflammatoire intervient dans la lutte de l'organisme contre les maladies bactériennes (9). Nous sommes conduits par des voies indépendantes à une conception similaire pour ce qui concerne les infections virales.

(1) A. et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.

(2) A. Lwoff, *VIIe Congrès international de Microbiologie*, Stockholm, 1958 (sous presse).

(3) *J. Infect. Dis.*, 62, 1938, p. 307.

(4) *J. Infect. Dis.*, 71, 1942, p. 83.

(5) *J. Immunol.*, 80, 1958, p. 39.

(6) *Virology*, 4, 1957, p. 275.

(7) *Virology*, 4, 1957, p. 141.

(8) *Bull. N. Y. Acad. Med.*, 33, 1957, p. 37; *Spec. Pub. N. Y. Acad. Sc.*, 5, 1957, p. 113.

(9) *Biochemical determinants of microbial diseases*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1954.

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur.*)

VIROLOGIE. — *Fixation d'hématies sur cellules cultivées* in vitro *infectées de vaccine*. Note de M. **Jean Vieuchange**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les hématies de poulet sensibles à l'hémagglutinine vaccinale introduites dans des cultures de cellules infectées de virus vaccinal, se fixent électivement sur les cellules altérées par le virus. Le caractère spécifique de cette réaction de fixation d'hématies a été mis en évidence au moyen d'un immunsérum antivaccinal.

En poursuivant nos recherches sur l'action cytotoxique du virus vaccinal ([1]), ([2]) et sur la présence éventuelle d'un facteur toxique distinct des corps élémentaires, nous avons, entre autres essais, étudié, en cultures de cellules, l'effet d'un mélange d'une suspension de virus et d'une suspension d'hématies de poulet sensibles à l'hémagglutinine vaccinale ([3]). Une fixation d'hématies particulièrement nette sur les cellules infectées de vaccine a été observée qui venait souligner les altérations cellulaires.

Le phénomène observé nous a paru d'autant plus intéressant à étudier que dans les nombreuses tentatives où nous avons utilisé les milieux des cultures de cellules infectées de vaccine, il n'avait jamais été possible d'obtenir une réaction d'hémagglutination positive. Au contraire, les suspensions de membranes chorio-allantoïdiennes infectées de vaccine agglutinent régulièrement les hématies sensibles.

Au cours de nos essais, nous avons pris connaissance du travail de Vogel et Shelokov ([4]) qui ont observé un phénomène semblable en ajoutant des hématies à des cultures de cellules de rein de singe, infectées de virus grippal. Ces auteurs décrivent le phénomène sous le nom d'épreuve d'adsorption-hémagglutination. Intentionnellement, nous n'avons pas repris cette désignation car, dans le cas du virus grippal, aussi bien la nature de l'hémagglutination, ici provoquée par les corps élémentaires et non par une hémagglutinine distincte, aussi bien le type d'action du virus sur les cellules que l'aspect des images formées par la fixation des hématies sur les cellules, sont autant de caractères qui séparent le phénomène observé par les auteurs américains et celui qui est décrit dans cette Note préliminaire.

Technique. — Les cellules utilisées dans nos essais appartenaient à des souches cellulaires entretenues au laboratoire. La plupart de nos essais ont été effectués avec la souche He La d'origine humaine [Gey ([5]), ([6])].

Une souche cellulaire d'origine bovine a également été utilisée [G. de Brion et J. Gruest ([7])].

La souche de virus vaccinal était le neurovaccin entretenu sur la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de poulet.

Les immunsérums provenaient de lapins inoculés de vaccine (souche

neurovaccin) par voie intradermique et saignés, après guérison, vers le 20ᵉ jour après l'inoculation.

La sensibilité des hématies à l'hémagglutinine vaccinale était préalablement contrôlée au moyen de suspensions de membranes chorio-allantoïdiennes d'embryons de poulet infectées de virus vaccinal, suspensions de titre connu. La suspension d'hématies dans l'eau physiologique était au taux de 1 pour 5. Un volume de 0,2 ml de la suspension d'hématies était introduit au moment choisi dans les cultures de cellules préalablement infectées. La fixation était observée après 20 mn de contact avec les cellules à 37°.

Avant de pratiquer l'observation microscopique des cultures de cellules, les milieux nutritifs dans lesquels se trouvaient les hématies en suspension, étaient provisoirement retirés des tubes et remis après l'examen. De plus, dans certains cas, la nappe cellulaire a été rincée avec du milieu de culture neuf : rinçage qui n'a pas modifié la position des hématies fixées.

Expériences et résultats. — Nous avons tenté de mettre en évidence dans nos essais [8] l'aspect morphologique de la fixation des hématies selon le degré d'altération de la nappe cellulaire infectée — degré dépendant tant de la dose de virus inoculé que de la durée de l'infection.

Les images les plus caractéristiques sont évidemment celles que les cultures cellulaires infectées offrent au moment où elles sont réduites à l'état de groupes cellulaires altérés et de cellules en voie de nécrose : ces syncytiums et ces cellules isolées sont entourés d'une couronne d'hématies fixées par un de leurs pôles à la surface cellulaire. Souvent ces couronnes sont formées par deux ou trois ou même quatre rangs d'hématies. Ces images sont observables dès la 24ᵉ heure après l'infection des cellules par une forte concentration de virus (2.10^6 unités infectieuses).

Pour une dose plus faible de virus (2.10^4) 24 h après l'inoculation, l'action cytopathogène est difficilement décelable à l'examen microscopique. La nappe cellulaire infectée ne diffère guère de la nappe cellulaire des tubes témoins non infectés. Mais si l'on ajoute les hématies, celles-ci en se fixant sur le bord de certaines cellules ou de groupes cellulaires révèlent les fines altérations qu'on est dans l'impossibilité de déceler avec certitude, en l'absence d'hématies.

Les contrôles effectués avec des hématies non sensibles à l'hémagglutinine vaccinale, ont tous donné des résultats entièrement négatifs.

L'action du sérum antivaccinal a été étudiée dans ses effets éventuels sur l'action cytopathogène d'une part, et sur la fixation des hématies proprement dite d'autre part.

La protection assurée par l'immunsérum était soulignée par l'absence d'hématies fixées sur la nappe cellulaire ainsi protégée. Cette nappe présentait alors les mêmes caractères d'intégrité que la nappe cellulaire des

tubes témoins non infectés, nappe sur laquelle on ne distinguait aucune hématie fixée. Dans le cas où la protection était incomplète, les rangées d'hématies fixées révélaient la présence des cellules endommagées sous l'action du virus.

Avec une dose de virus relativement élevée (4.10^4 unités infectieuses), l'introduction du sérum 1 h avant celle du virus, avait une action retardatrice sur l'apparition de l'effet cytopathogène et lorsque celui-ci commençait à apparaître au 3e jour, on pouvait noter l'absence de fixation d'hématies sur les cellules lésées. Un résultat comparable a été observé dans les tubes où un mélange de virus et d'immunsérum avait été inoculé. Par contre, lorsque l'immunsérum était ajouté 1 h après le virus, l'effet protecteur était diminué.

Avec la souche cellulaire de rein de bovidé RB_1, les résultats ont été les mêmes que ceux que nous avons obtenus avec la souche HeLa, en ce qui concerne la fixation des hématies sur les cellules altérées.

Conclusions. — Des hématies de poulet sensibles à l'hémagglutinine vaccinale introduites dans des cultures de cellules infectées de virus vaccinal se fixent électivement sur les cellules altérées par le virus.

Aux fortes concentrations de virus, les lésions cytopathogènes précèdent la fixation des hématies sur les cellules. Inversement, aux concentrations plus faibles, cette réaction de fixation des hématies sensibles permet de révéler des altérations cellulaires qui risquent de passer inaperçues ou dont l'interprétation resterait douteuse.

La spécificité de la réaction de fixation des hématies sur les cellules infectées de virus vaccinal a été mise en évidence au moyen d'un immunsérum antivaccinal (9).

(1) J. Vieuchange, *Bull. Acad. Méd.*, 123, 1940, p. 101.

(2) J. Vieuchange, G. de Brion et J. Gruest, *Ann. Inst. Past.*, 93, 1957, p. 218.

(3) On sait, d'une part, que l'hémagglutinine vaccinale est une substance séparable des corps élémentaires et, d'autre part, que seules les hématies de certains poulets sont capables de fixer cette hémagglutinine.

(4) J. Vogel et A. Shelokov, *Science*, 126, 1957, p. 358

(5) G. O. Gey, W. D. Coffman et M. T. Kubicek, *Cancer Research*, 12, 1952, p. 264.

(6) W. Scherer, J. Syverton et G. O. Gey, *J. Exp. Med.*, 97, 1953, p. 695.

(7) G. de Brion et J. Gruest, *Ann. Inst. Past.*, 92, 1957, p. 426.

(8) Tous les essais ont été effectués avec l'aide technique de Mme J. Gruest.

(9) Après rédaction de cette Note, nous trouvons confirmation de ces résultats dans le travail de V. D. Soloviev et Y. N. Mastukova, *Voprosy Viruslogii*, 6, 1958, p. 342.

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect virusal dans les tissus tumoraux de souris atteintes de leucémies induites.* Note de MM. **Wilhelm Bernhard** et **Ludwik Gross**, présentée par M. Robert Courrier.

Des leucémies et des tumeurs de la parotide ont été provoquées par injection à des souris nouveau-nées, d'extraits acellulaires d'organes leucémiques provenant d'animaux atteints de leucémie spontanée. L'examen au microscope électronique des tissus leucémiques de ces souris a permis la mise en évidence des trois mêmes types de particules déjà trouvés dans des cas de leucémies spontanées.

Il a été montré dès 1951 ([1]) que des extraits acellulaires d'organes leucémiques provenant de souris atteintes de leucémies spontanées et injectées au cours des premières heures après leur naissance sont capables de déclencher après un délai de quelques mois un processus leucémique [([1]) à ([4])]. En plus on peut voir apparaître chez certains animaux des tumeurs parotidiennes et des sarcomes sous-cutanés ([2]). Les tissus néoplasiques provenant de souris ainsi préparées furent prélevés selon la technique courante pour l'examen au microscope électronique ([5]).

La rate, les ganglions lymphatiques, le thymus et les tumeurs parotidiennes d'un nombre total de 23 animaux, provenant des souches F, C3H et C57br, furent examinés en coupes ultrafines. Dans 13 cas (56,5 %) des particules d'aspect virusal semblables à celles décrites antérieurement chez des souris atteintes de leucoses lymphoïdes spontanées ([5]) furent trouvées en nombre très variable mais généralement peu élevé, dans les organes tumoraux (*fig.* 1 à 12). Chez 13 animaux les examens répétés des tissus néoplasiques sont restés négatifs.

Il ne fut pas retrouvé de particules dans les tissus normaux des mêmes organes, provenant de 25 souris de contrôle des souches C3H, C3H (f), Akn, XLII, et de l'élevage J. C., à l'exception d'un cas (Akn) (*fig.* 13).

Les particules visibles au microscope électronique furent exceptionnellement trouvées en petits groupes dans le cytoplasme des cellules tumorales; le plus souvent, elles étaient localisées dans les espaces intercellulaires, adhérentes ou non à la membrane cellulaire. Leur ultrastructure s'est montrée identique à celle des particules découvertes dans les leucémies spontanées ([5]). On peut également les classer en trois groupes :

— Un premier groupe (type A) est constitué par des éléments cernés d'une double membrane (« doughnuts ») et mesurant environ 75 mμ de diamètre (*fig.* 5-6, 10-13). Elles sont semblables aux particules intracytoplasmiques des tumeurs mammaires spontanées de la souris ([6]), ([7]).

— Un deuxième groupe (type B) est caractérisé par des particules de 80 à 110 mμ de diamètre, identiques à celles décrites dans les espaces intercellulaires de tumeurs mammaires de la Souris. Elles sont cernées d'une

membrane externe et contiennent un petit nucléoïde dense en position excentrique. Autour de ce nucléoïde mesurant 30 à 40 mμ de diamètre, on aperçoit une zone claire délimitée à son tour par une mince membrane (*fig.* 2 et 9).

— Un troisième groupe, appelé type C [5] est constitué par des éléments sphériques, d'un diamètre allant de 60 à 150 mμ et cernés d'une membrane externe simple. Ils contiennent un nucléoïde central très volumineux de densité extrêmement variable. Celui-ci est lui-même délimité par une mince membrane interne (*fig.* 1-4).

Tandis qu'il était facile de trouver une abondance de particules, surtout du type C, dans certains cas de leucoses spontanées (*fig.* 1-2), les leucémies induites n'en contenaient que fort peu et les éléments le plus fréquemment rencontrés ici étaient du type A (*fig.* 5-6, 10-12). Une tumeur parotidienne (*fig.* 7-9) contenait presque exclusivement des particules du type A et B. Aucune corrélation cependant ne peut encore être établie à l'heure actuelle entre un type de particule donné et une forme particulière de leucose ou de tumeur.

Dmochowski et Grey utilisant les animaux atteints de leucoses lymphoïdes provoquées provenant du laboratoire de l'un de nous (Gross) ont publié récemment des micrographies électroniques représentant des particules vraisemblablement du type C [8], [9]. En plus, ces auteurs ont montré des particules semblables dans un extrait de tissus leucémiques [10]. Le nombre des animaux utilisés pour cette étude et le pourcentage des cas positifs n'y sont pas indiqués. Tous les contrôles semblent avoir été négatifs.

En accord avec des observations antérieures [11], [12] on peut admettre que ces corpuscules sont de nature virusale quoique cette supposition ne se base, pour l'instant, que sur des critères morphologiques. Puisqu'on sait que la souris peut être vectrice de plusieurs virus n'ayant rien à faire dans le déclenchement des tumeurs, il pourrait s'agir d'un virus de passage non spécifique. Mais il nous paraît probable que les éléments décrits ci-dessus soient en quelque sorte liés au processus néoplasique. Ces particules, rares dans les leucémies induites, abondent dans certains cas de leucémies spontanées. Les extraits d'organes de celles-ci ne provoquent chez des souches susceptibles, que des leucémies (ou des tumeurs parotidiennes) et ne déclenchent jamais d'autres maladies à virus. Des particules du type A, B ou C ont souvent été vues dans des cellules tumorales variées provenant de laboratoires divers : dans des tumeurs mammaires de la Souris [6], [7], dans des cellules ascitiques d'Erlich [13], [14] dans un plasmocytome [15] ainsi que dans d'autres formes de leucémies : celle de Friend [12] et celle de Graffi [16].

Des micrographies électroniques de préparations ombrées de filtrats

desséchés provenant de tumeurs leucémiques ont révélé la présence de particules annulaires, répondant probablement au type « doughnuts » (A) visibles dans les coupes ultrafines ([4]). Toutes ces observations peuvent être citées à l'appui de l'hypothèse selon laquelle les particules trouvées dans les tissus néoplasiques de la souris seraient identifiables aux agents déclenchant un processus tumoral. Partant d'extraits leucémiques purifiés une étude quantitative devrait prouver que les particules d'aspect virusal, présentes dans les tissus, peuvent effectivement être identifiées à l'agent causal de la leucémie de souris.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Leucémie spontanée de souris d'une souche (Akn) ayant servi à la préparation d'extrait leucémique. Aspect typique de particules du type C (tissu splénique). (G × 66 000.)

Fig. 2. — Même tissu que celui de la figure 1. Ultrastructure des particules du type C. (→) particule à nucléoïde excentrique du type B. (G × 130 000.)

Fig. 3. — Particules du type C dans le cytoplasme d'une cellule thymique provenant d'une souris C3H atteinte de leucose lymphoïde induite. (N), noyau; (*m*), mitochondries. (G × 70 000.)

Fig. 4. — Thymus de souris leucémique. Même préparation que celle de la figure 3. Particules des trois types A, B et C dans un espace intercellulaire. (G × 63 000.)

Fig. 5 et 6. — Thymus de souris leucémique. Même préparation. Quelques particules du type A et C dans des espaces intercellulaires. (G × 50 000 et 84 000.)

Fig. 7 à 9. — Tumeur parotidienne induite d'une souris de la souche C3H.

Fig. 7. — Processus de bourgeonnement (particules A et B) à la surface de cellules tumorales. (G × 40 800.)

Fig. 8. — Particules A et B dans un espace intercellulaire. (G × 40 800.)

Fig. 9. — Particules du type B. (G × 75 000.)

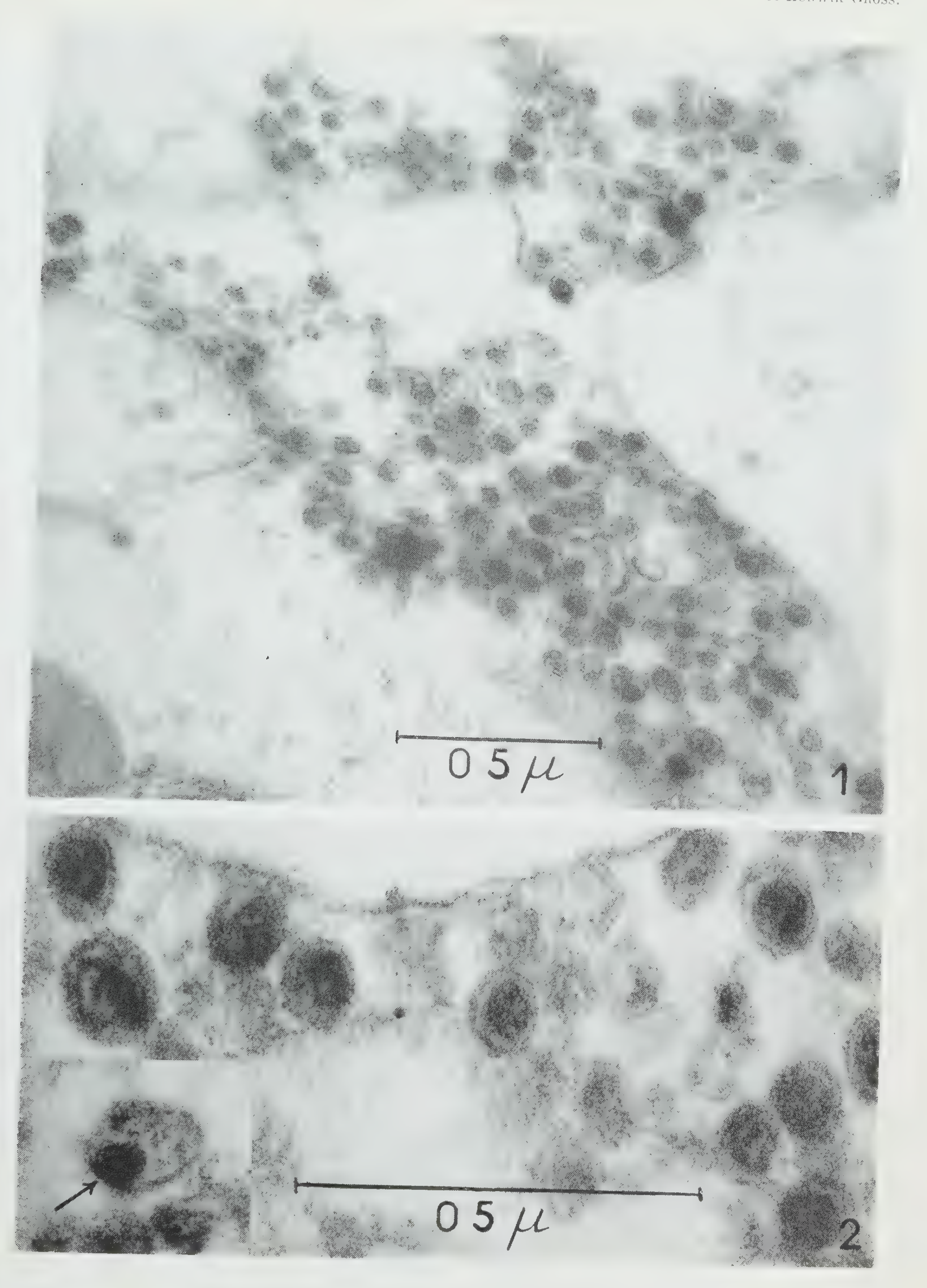
Fig. 10 à 12. — Tumeurs lymphoïdes médiastinales de souris atteinte de leucémie induite.

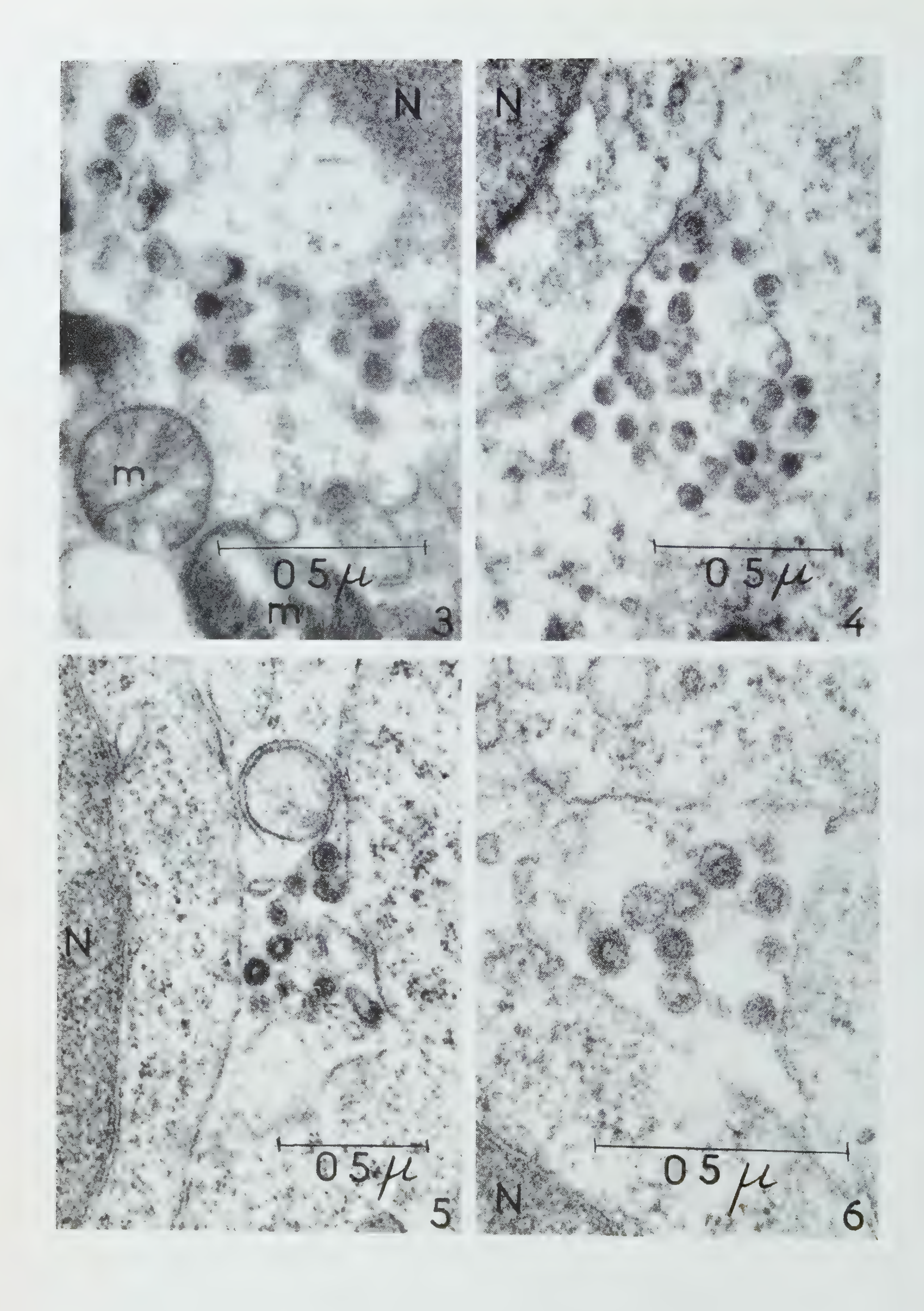
Fig. 10 et 11. — Souris de souche C3H. Particules altérées, à prédominance du type A. (G × 42 000 et 52 000.)

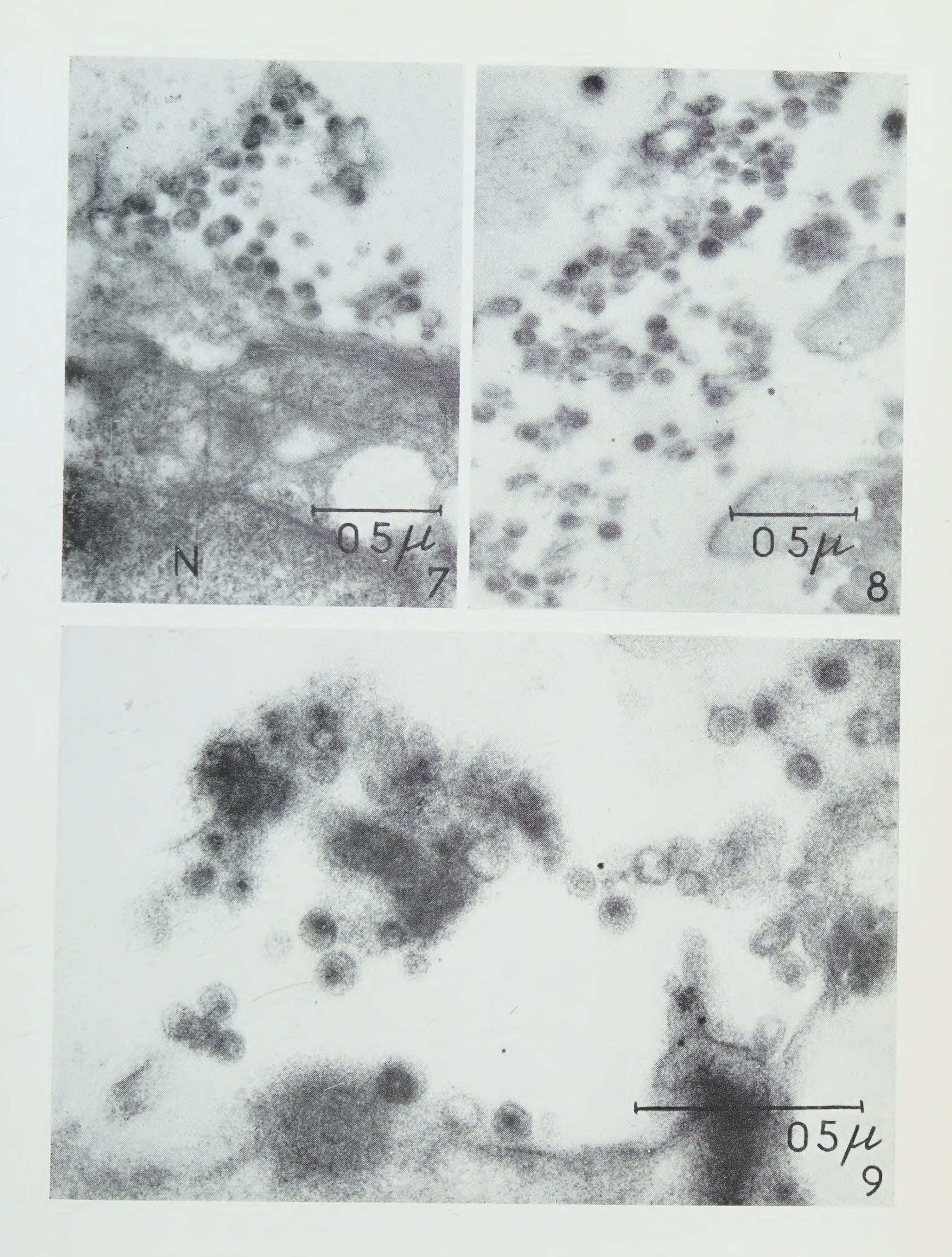
Fig. 12. — Souris de la souche F. Groupe de particules A typiques. (G × 60 000.)

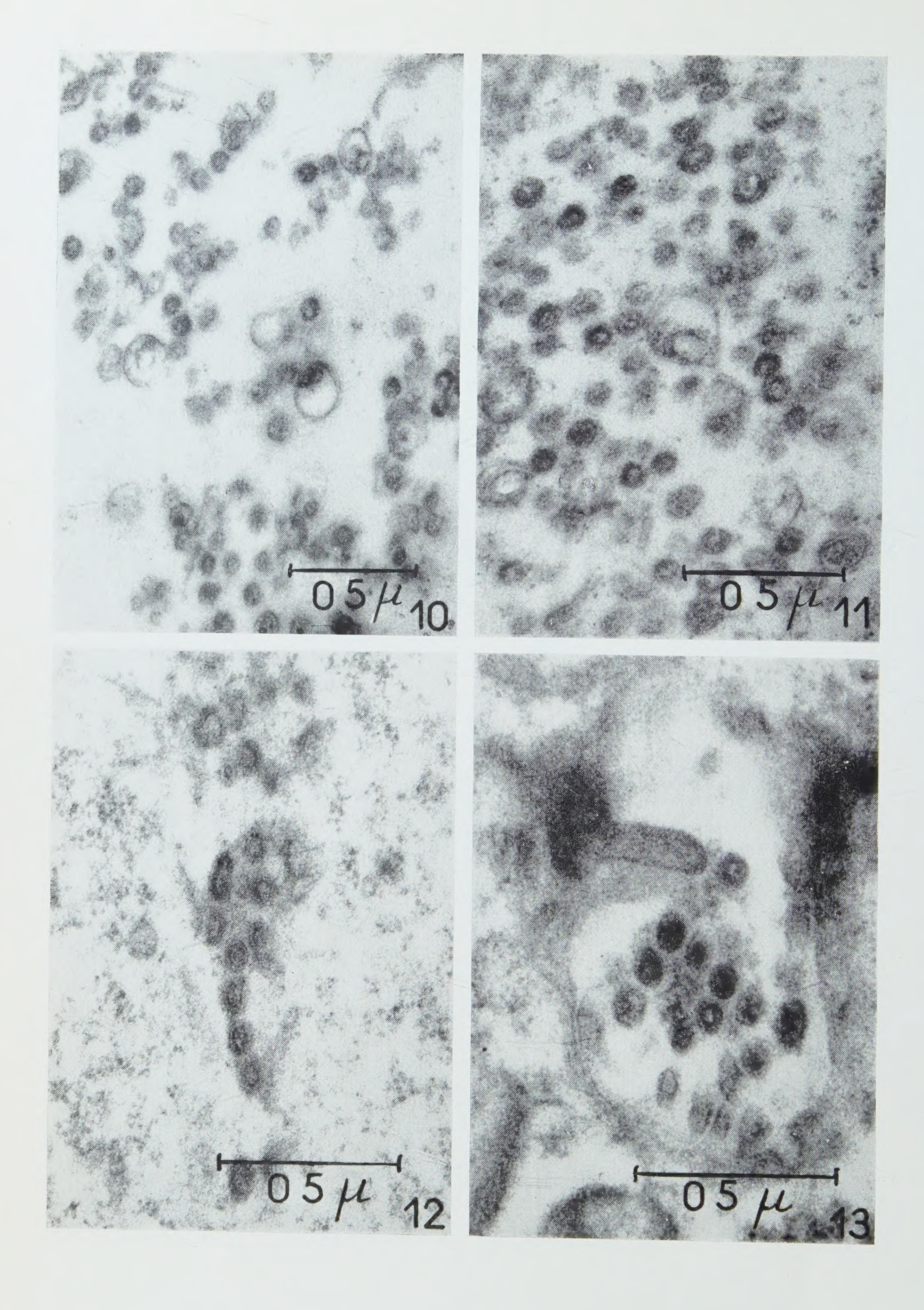
Fig. 13. — Parotide d'une souris normale jeune de la souche Akn. Espace intercellulaire avec un groupe de particules du type A (et C ?). (G × 66 000.)

(1) L. GROSS, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 27-32.
(2) L. GROSS, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 83, 1953, p. 414-431.
(3) L. GROSS, *Acta Haematol.*, 13, 1955, p. 13-29.
(4) L. GROSS, *Cancer*, 2, 1956, p. 778-791.
(5) W. BERNHARD, et M. GUÉRIN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1802.
(6) L. DMOCHOWSKI, *Acta int. Contra Cancrum*, 12, 1956, p. 582-618.
(7) W. BERNHARD, A. BAUER, M. GUÉRIN et CH. OBERLING, *Bulletin Cancer*, 42, 1955, p. 163-378.
(8) L. DMOCHOWSKI et C. E. GREY, *Texas Rept. Biol. and Med.*, 15, 1957, p. 704-756.
(9) L. DMOCHOWSKI et C. E. GREY, *Ann. N. Y. Acad. Science*, 68, 1957, p. 559-615.
(10) L. DMOCHOWSKI et C. E. GREY, *Blood*, 13, n° 11, 1958, p. 1017-1042.
(11) W. BERNHARD, *Cancer Research*, 18, n° 5, 1958, p. 491-509.
(12) E. DE HARVEN et CH. FRIEND, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 4, n° 2, 1958, p. 151-156.
(13) M. FRIEDLAENDER, D. H. MOORE, R. LOVE, R. A. BROWN et H. J. KOPROWSKI, *J. exp. Med.*, 102, 1955, p. 361-70.
(14) W. R. ADAMS et A. M. PRINCE, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 161-170.
(15) A. F. HOWATSON et E. A. MAC CULLOCH, *Nature*, 181, 1958, p. 1213-1214.


0 5 μ
1
0 5 μ
2


N
m
0 5 μ
m
3
N
0 5 μ
4
N
0 5 μ
5
0 5 μ
N
6


0 5μ
N
7
0 5μ
8
0 5μ
9



0 5 μ
10
0 5 μ
11
0 5 μ
12
0 5 μ
13

([16]) U. Heine, A. Graffi, J. G. Helmcke et A. Randt, *Naturwissensch.*, 44, 1957, p. 449-450.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine; et Cancer Research Unit, Veterans Aministration Hospital Bronx, New-York.*)

CANCÉROLOGIE. — *Étude des propriétés métaplasiantes et oncogènes du virus choriotrope.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le virus choriotrope exerce vis-à-vis du système réticulo-endothélial embryonnaire du Poulet, un pouvoir métaplasiant et différenciateur, et vis-à-vis du système réticulo-endothélial différencié un pouvoir cancérigène.

L'inoculation du virus choriotrope à l'embryon de Poulet entraîne la métaplasie chondroïde du système réticulo-endothélial du foie. Une étude systématique de tous les organes a conduit à retrouver la formation du cartilage dans le *poumon* d'abord, où il se développe dans l'épaisseur des parois alvéolaires, dans le *rein* ensuite, où il dérive des cellules réticulo-endothéliales intertubulaires du mésonéphros. Jamais du cartilage n'a été retrouvé dans la rate, mais il a été vu dans des troncs veineux situés dans des replis mésentériques. Il en résulte, qu'à l'exception de celui de la rate, le *système endothélial tout entier* de l'embryon de Poulet est susceptible de subir une métaplasie chondroïde sous l'action du virus choriotrope.

Par contre, jamais une telle transformation ne s'observe après inoculation au poussin nouveau-né. Celle-ci donne toujours lieu, au bout d'un à deux mois, à des réticuloses malignes. Une étude systématique de la variation de la sensibilité du système réticulo-endothélial en fonction de l'âge de l'embryon, variant de 8 à 19 jours, conduit à la constatation que le virus inoculé jusqu'au 3e jour avant l'éclosion entraîne encore la mort du poussin au 5e jour après la naissance, avec des formations de cartilage dans les vaisseaux hépatiques. On en déduit que *seul le tissu réticulo-histiocytaire embryonnaire* est à même de répondre par une métaplasie chondroïde à la stimulation du virus choriotrope.

Cette observation est à rapprocher du fait que c'est vers le 19e jour que le tissu réticulo-endothélial acquiert la fonction d'élaborer des anticorps. Il semble donc qu'il perde simultanément un « état de compétence » qui le rendait apte à subir une transformation chondroïde, et qu'à partir de ce moment il subit, au lieu d'une métaplasie, une transformation cancéreuse, sous la forme de réticuloses et réticulo-endothélioses nodulaires ou diffuses.

Ce dernier point est confirmé par l'expérience suivante. Des fragments de foie infectés sont puissamment digérés par la trypsine afin de libérer les amas de cartilage inattaquables par l'enzyme et d'endommager suffi-

samment les cellules hépatiques et réticulo-endothéliales pour qu'en culture de tissus témoins, aucune croissance épithéliale ou conjonctive ne puisse encore se faire. Ce matériel, qui ne contient alors de viable que du cartilage et du virus, est injecté par voie intraveineuse à des poussins âgés de 5 à 15 jours. Ceux-ci succombent un à deux mois après, et l'on découvre alors dans le poumon, d'une part des petits amas de cartilage thrombosés dans les capillaires, ou survivant dans des suffusions hémorragiques et, d'autre part, une abondante réticulose pulmonaire qui a entraîné la mort. Jamais on n'observe que du cartilage se différencie *in situ.*

Cette série d'expériences conduit à la conclusion que : *Sous l'action du virus choriotrope le système réticulo-endothélial embryonnaire du Poulet subit une métaplasie chondroïde, le système réticulo-endothélial fonctionnel subit une cancérisation.*

Comme par ailleurs la métaplasie chondroïde induite par le virus choriotrope, se présente avec toutes les apparences d'un phénomène analogue à celui des « conversions bactériennes », tout se passe comme si la cancérisation du système réticulo-endothélial différencié, produite par le même virus, se présentait, elle aussi, comme une différenciation nouvelle surajoutée, se traduisant par une multiplication autonome et indéfinie, et consécutive à l'intégration d'un matériel désoxyribonucléïque viral exogène dans un génome cellulaire récepteur.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Physique, par l'organe de M. **Gustave Ribaud** remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Frédéric Joliot* :

En première ligne.............. M. **Pierre Auger.**
En deuxième ligne............ M. **Alfred Kastler.**
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*........... MM. **Marcel Laporte.** **Jean Lecomte.** **René Lucas.** **Marcel Pauthenier.**

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Jean-Jacques Trillat** **Yves Le Grand.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.